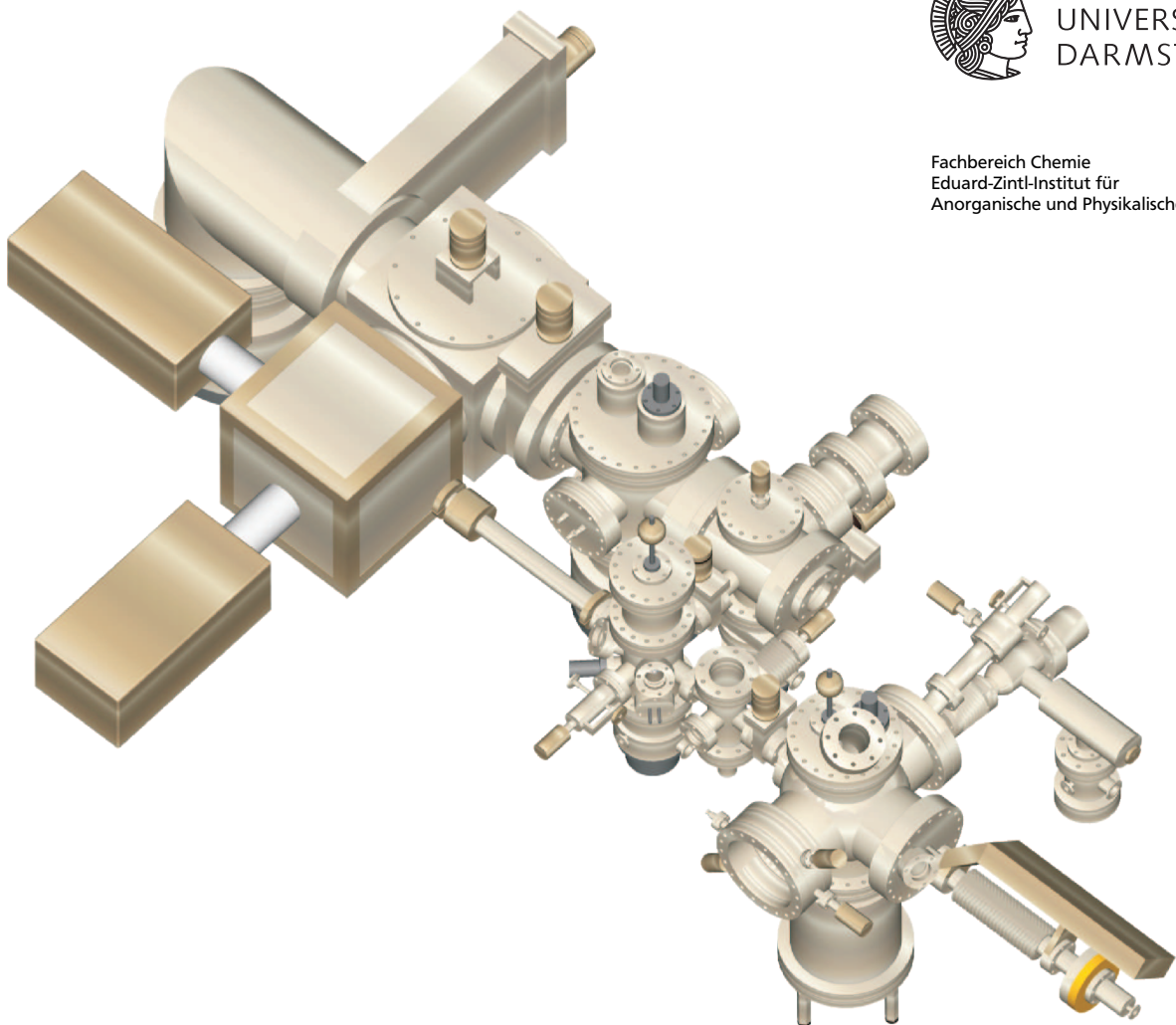

Strukturelle und energetische Untersuchungen von reinen und legierten Oberflächen und Clustern

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Benjamin Waldschmidt aus Frankfurt am Main
Januar 2012 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Eduard-Zintl-Institut für
Anorganische und Physikalische Chemie



Strukturelle und energetische Untersuchungen von reinen und legierten Oberflächen und Clustern

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Benjamin Waldschmidt
aus Frankfurt am Main

Referent:	Prof. Dr. Rolf Schäfer
Korreferent:	Prof. Dr. Peter Claus
Tag der Einreichung:	26. Oktober 2011
Tag der mündlichen Prüfung:	12. Dezember 2011

Darmstadt 2011

D17

„Ein Chemiker, der kein Physiker ist, ist gar nichts.“

Robert Wilhelm Bunsen

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer in der Zeit vom 01.10.2007 bis 25.10.2011 im Fachbereich Chemie am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

B. Waldschmidt, S. Barman, C. Rajesh, C. Majumder, G. P. Das, R. Schäfer, *Energetics and Fragmentation of single-doped Tin and Lead Clusters*, Phys. Rev. B **79**, 045422 (2009).

R. Joshi, B. Waldschmidt, J. Engstler, R. Schäfer, J. J. Schneider, *Generation and agglomeration behaviour of size selected sub-nm iron clusters as catalysts for the growth of carbon nanotubes*, Beilstein J. Nanotechnol. **2**, 734–739 (2011).

Danksagung

Ich möchte all jenen danken, die mir während der Anfertigung meiner Doktorarbeit durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zur Seite standen. Sie haben einen großen Anteil an der Entstehung dieser Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer bedanke ich mich für die interessante Themenstellung, sein stetes Interesse und seine großartige Unterstützung bei theoretischen und praktischen Problemen zu jeder Zeit.

Besonders bedanke ich mich bei Stephan Krähling und Benjamin Elger für ihre überaus kompetente und hilfreiche Zusammenarbeit und der Durchführung diverser Experimente.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen anderen aktiven und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises, im Einzelnen Frau Heike Nettermann, Dr. Bernhard Kaiser, Dr. Mike Turra, Dr. Sascha Schäfer, Ulrich Lumb, Urban Rohrmann und Peter Hörtz, für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung praktischer Arbeiten, die überaus hilfreichen Gespräche zum Verständnis der Physikalischen Chemie und nicht zuletzt für die ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre.

Ich bedanke mich bei Herrn Harald Jung und Herrn Jürgen Ühlken als Stellvertreter der mechanischen und elektronischen Werkstätten des Fachbereiches für die sehr gute Zusammenarbeit und die rasche Anfertigung der umfangreichen und arbeitsintensiven Konstruktionen.

Zu guter Letzt gilt mein ganz besonderer Dank Sven Heiles, der mir bereits ab dem morgendlichen Frühstück sowohl fachlich als auch privat ein offenes Ohr schenkte, und Dr. Alexander Schießler, der mir mit seiner Erfahrung, seiner Geduld und seinen beiden Händen stets zur Seite stand, sowie meinen Eltern, meinen Geschwistern und meiner Freundin für ihre motivierenden Worte.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Fragmentation und Reaktivität von reinen und legierten Clustern in Abhängigkeit ihrer Einschlagsenergie auf ausgewählten Oberflächen. Dazu wurden zum einen Untersuchungen mittels Oberflächen-induzierter Dissoziation an bimetallicen Sn_NPb^+ - und Pb_NSn^+ -Clustern mit $N = 6-11$ durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Abspaltung einzelner Bleiatome meist energetisch begünstigt ist, was sich auch in der Bindungsstärkenabfolge $E_B(\text{Sn-Sn}) > E_B(\text{Sn-Pb}) > E_B(\text{Pb-Pb})$ begründet.

Zum anderen wurden massenselektierte Fe_N -Cluster mit hoher kinetischer Energie auf unterschiedlichen Trägermaterialien deponiert und ihr Agglomerationsverhalten und ihre katalytische Aktivität für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren untersucht. Dabei erwiesen sich deponierte Fe_{10-30}^+ -Cluster als besonders reaktiv, wenngleich eine Agglomeration der Cluster bei der vorgegebenen Synthesetemperatur von 750°C unumgänglich war.

Zu guter Letzt wird der Aufbau und die Inbetriebnahme einer Apparatur für die Präparation und die Untersuchung katalytisch aktiver Oberflächen mittels Temperaturprogrammierter Desorption vorgestellt. Dieser Aufbau dient langfristig der Reaktivitätsbestimmung massenselektierter, geträgerter Cluster. Zur Überprüfung der ordnungsgemäßen Funktionsweise des aufgebauten Experiments wurde das Adsorptionsverhalten von reinem CO und die CO-Oxidation zum einen auf einer reinen $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche, als auch auf legierten Pt_xSn -Oberflächen unterschiedlicher Zusammensetzung, untersucht. Dabei ergab sich insbesondere eine hohe CO-Oxidationsaktivität für die Oberflächenlegierung Pt_3Sn .

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimenteller Aufbau	3
2.1	Vakuumsystem	3
2.2	Clusterfragmentation und -deponierung	5
2.2.1	Clusterquelle	8
2.2.2	Elektronische Steuerung	10
2.2.3	Deponierungsrate	12
2.3	Temperatur-programmierte Desorption	14
3	Oberflächen-induzierte Dissoziation von bimetallic Clusterkationen	17
3.1	Prinzip der Messung	19
3.2	Experimentelle Ergebnisse	24
3.3	Vergleich mit theoretischen Rechnungen	28
4	Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren an geträgerten Fe_N-Clustern	35
4.1	Probenpräparation	36
4.2	Ergebnisse und Diskussion	38
5	Temperatur-programmierte Desorption an Pt(111)- und Pt_xSn-Oberflächen	47
5.1	Prinzip der Messung	50
5.2	Ergebnisse und Diskussion	51
6	Fazit	59
	Literaturverzeichnis	61

1 Einleitung

Atomare und molekulare Cluster offerieren die einzigartige Möglichkeit, die Entwicklung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Materie als Funktion der Aggregatgröße zu studieren. Wenngleich sich die Eigenschaften von Festkörpern und Flüssigkeiten oft durch Berücksichtigung von Oberflächeneffekten auf kleinere Systeme im Mikrometerbereich extrapolieren lassen, so versagt diese Vorgehensweise für Partikel auf der Nanometerskala. Bei derart kleinen Systemen ändern sich die Eigenschaften irregulär und nicht-skalierbar mit ihrer Anzahl an Atomen oder Molekülen. Diese größenspezifische Änderung von Eigenschaften ist insbesondere bei isolierten Clustern in der Gasphase vorzufinden. Von großer Bedeutung sind sogenannte „magic numbers“, spezifische Clustergrößen, die sich gegenüber ihren Nachbarn durch besondere Häufigkeit, Reaktivität, Ionisierungspotential, Elektronenaffinität, Bindungsenergie, etc. hervorheben.^[1-3]

Aber auch auf Oberflächen deponierte Cluster - sogenannte geträgerte Cluster - zeigen außergewöhnliche und größenspezifische Eigenschaften, welche insbesondere für die Erforschung heterogener Katalysatoren von Interesse sind. In welcher Form die Cluster

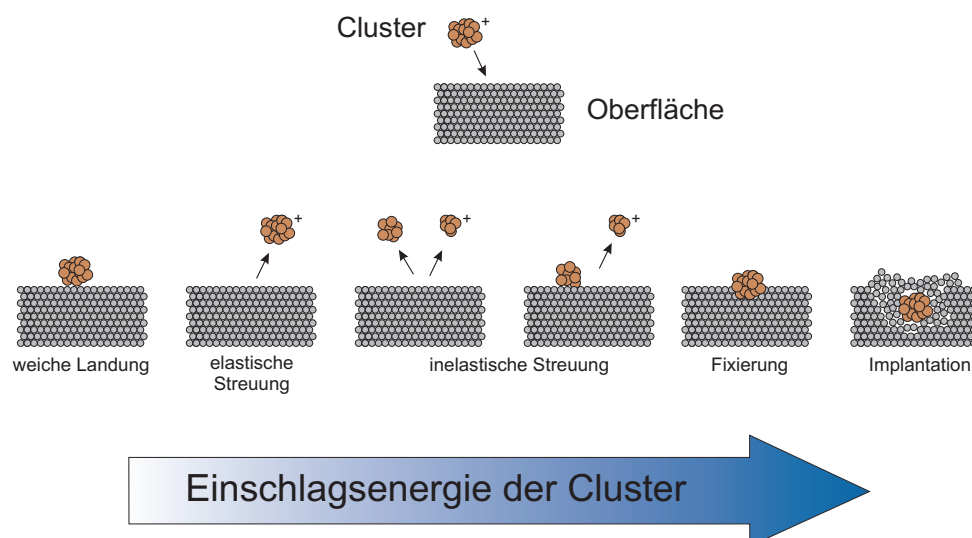


Abbildung 1.1: Möglichen Szenarien für die Wechselwirkung der Cluster mit einer Oberfläche in Abhängigkeit ihrer Einschlagsenergie.

auf der Oberfläche vorliegen, ist dabei sehr stark davon abhängig, mit welcher Energie die Cluster auf der Oberfläche deponiert werden.^[4–6] In Abbildung 1.1 sind die möglichen Szenarien für die Wechselwirkung der Cluster mit einer Oberfläche in Abhängigkeit ihrer Einschlagsenergie aufgezeigt.

Diese Abhängigkeit stellt zugleich den roten Faden dar, der sich durch die vorliegende Arbeit zieht. Nach einer Einführung in den experimentellen Aufbau, werden in Kapitel 3 das Vorgehen und die Resultate für die Untersuchung der Energetik und der Struktur legierter Sn_NPb^+ - und Pb_NSn^+ -Cluster mit $N = 6 - 11$ mittels Oberflächen-induzierter Dissoziation präsentiert. Damit befinden wir uns im energetischen Bereich der Einschlagsenergie von etwa $1 - 20 \text{ eV/Atom}$, in dem elastische und inelastische Streuprozesse dominieren.

Mit der Untersuchung des Agglomerisationsverhaltens und der katalytischen Aktivität geträgerter Fe_N -Cluster für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren bewegen wir uns in Kapitel 4 energetisch zu höheren Einschlagsenergien $\geq 10 \text{ eV/Atom}$, wobei die aufschlagenden Cluster zunehmend auf der Oberfläche fixiert bzw. in sie implantiert werden. Dabei sind die Cluster so stark an ihren Einschlagsort gebunden, dass sie über einen weiten Temperaturbereich stabil bleiben und nicht zur Agglomeration neigen. Der Nachteil derart hoher Einschlagsenergien besteht jedoch darin, dass eine intakte Struktur der geträgerten Cluster nicht mehr gewährleistet ist, was selbsterklärend auch einen starken Einfluss auf die damit verbundenen Eigenschaften der Cluster bzw. der entstandenen Clusterbruchstücke hat.

Dementsprechend ist die Deponierung von Clustern bei deutlich niedrigeren Einschlagsenergien von etwa $0 - 1 \text{ eV/Atom}$ ein gestecktes Ziel, da diese Cluster mit einer vernachlässigbaren Einschlagsenergie „weich“ auf der Oberfläche gelandet werden können, so dass sicher gestellt ist, dass die Zusammensetzung der Cluster zunächst intakt bleibt. Dies ermöglicht in Verbindung mit der Methode der Temperatur-programmierten Desorption die gezielte Untersuchung der katalytischen Aktivität einzelner Clustergrößen für Gasphasenreaktionen - unter der Voraussetzung, dass die Cluster währenddessen nicht agglomerisieren. Für dieses langfristige Ziel wurde im Rahmen der Doktorarbeit ein bestehender experimenteller Aufbau erweitert, um die katalytische Aktivität präparierter Oberflächen mittels Temperatur-programmierter Desorption zu untersuchen. Die ordnungsgemäße Funktionsweise dieses aufgebauten Experiments wurde anschließend mit Hilfe der CO-Adsorption und CO-Oxidation an einer $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche und legierten Pt_xSn -Oberflächen getestet; die entsprechenden Ergebnisse sind in Kapitel 5 vorgestellt.

2 Experimenteller Aufbau

Die Untersuchungen zur Wechselwirkung von Clustern mit Oberflächen in Abhängigkeit ihrer Einschlagsenergie und der daraus generierten Clusterfragmente und präparierten Oberflächen wurden alle an einem komplexen Ultrahochvakuumsystem (UHV-System) durchgeführt, welches sich in mindestens zwei Teilsysteme untergliedern lässt. Das erste Teilsystem dient der Generierung, Fragmentation und Deponierung massenselektierter (bi-metallischer) Clusterkationen und wurde für die Experimente der Oberflächen-induzierten Fragmentation und die Deponierung von Fe_N -Clustern als Katalysator für das Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren verwendet. Das zweite Teilsystem, welches für die Untersuchung heterogen-katalysierter Gasphasenreaktionen an geträgerten Clustern aufgebaut und mit der CO-Adsorption und CO-Oxidation an einer Pt(111)-Oberfläche und legierten Pt_xSn -Oberflächen getestet wurde, ermöglicht die Reinigung und Präparation von Probenoberflächen und die anschließende Untersuchung durch Low Energy Electron Diffraction (LEED), Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und Temperatur-programmierte Desorption (TPD). Zunächst soll das Vakuumsystem als Ganzes vorgestellt und anschließend detaillierter auf die beiden Teilsysteme eingegangen werden.

2.1 Vakuumsystem

Das UHV-System besteht aus insgesamt vier Vakuumkammern und ist mit der Untergliederung in zwei Teilsysteme (heller und dunkler Bereich) in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

Das erste Teilsystem ist in Abbildung 2.1 mit heller Musterung hervorgehoben und besteht aus zwei Nd:YAG-Lasern und zwei Vakuumkammern:

Die beiden gepulsten Nd:YAG-Laser (1a, 1b), die im Doppelbetrieb bei bis zu 26 Hz und im Einzelbetrieb mit bis zu 40 Hz eingesetzt werden können, werden bei einer Wellenlänge von 1064 nm und einer Energie von typischerweise 100 mJ pro Puls betrieben. In einem Aluminiumgehäuse (2) befindet sich die Laseroptik, um die Laserpulse in die erste Vakuumkammer (3) mit der Laserverdampfungsquelle zur Erzeugung der (bimetallischen) Clusterkationen zu lenken. Die Vakuumerzeugung in der ersten Kammer erfolgt über

eine Turbomolekularpumpe (4) mit einem hohen Saugvermögen von 2000 L/s und einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe.

Die zweite Kammer (5, 6), welche durch ein Hochvakuumventil (7) von der Quellenkammer (3) abgetrennt ist, besteht aus zwei differenziell gepumpten Druckstufen, welche jeweils mit einer Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 1000 L/s und 170 L/s evakuiert werden; auch hier dienen Drehschieberpumpen zur Erzeugung des Vorvakuums. Die erste Druckstufe (5) beinhaltet das Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) und die Ionenoptik in Form von zwei Einzellinsen. In der zweiten Druckstufe (6) befindet sich ein drehbarer elektrostatischer Spiegel, ein Mikrokanalplatten (engl.: multi channel plate, kurz: MCP) Detektor und optional eine Probenaufhängung mit installierter

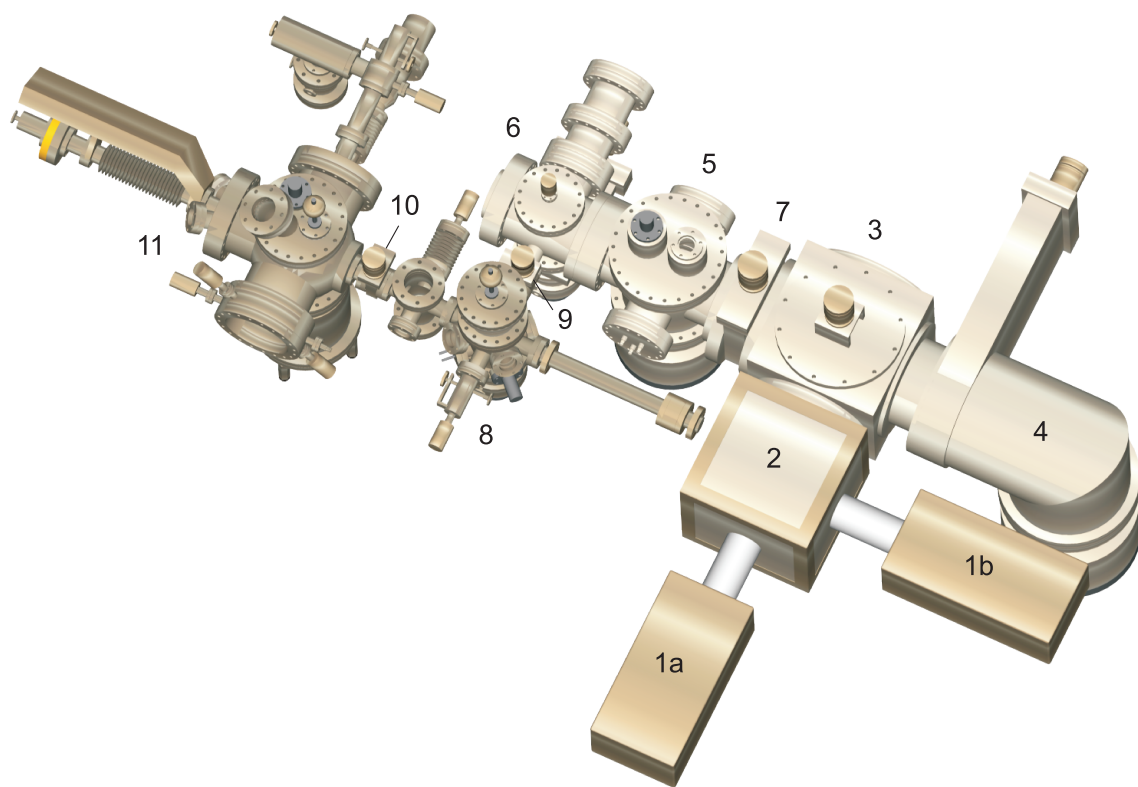


Abbildung 2.1: Ultrahochvakuumsystem, bestehend aus vier Vakuumkammern: Nd:YAG-Laser (1a, 1b), Aluminiumgehäuse (2) für Laseroptik, Clusterquellenkammer (3), Turbomolekularpumpe (2000 L/s) (4), erste differenziell gepumpte Druckstufe (5) für das Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) und die Ionenoptik, zweite differenziell gepumpte Druckstufe (6) beinhaltet elektrostatischen Spiegel, MCP Detektor und Probenaufhängung, Hochvakuumventil (7) zur Isolierung der Clusterquellenkammer, Vakuumkammer (8) zur Probenpräparation, Hochvakuumventile (9, 10), Vakuumkammer (11) zur Analytik mittels LEED, AES und TPD.

Probe, an welcher die massenselektierten Cluster fragmentiert bzw. deponiert werden können.

Das zweite Teilsystem ist in Abbildung 2.1 mit dunkler Musterung dargestellt und besteht ebenfalls aus zwei Vakuumkammern:

In der ersten Kammer (8) können einkristalline Probenoberflächen mittels einer Ar-Sputterkanone und einer elektrischen Heizung gereinigt und ausgeheilt werden. Des Weiteren können zusätzlich Fremdmetalle mit Hilfe eines Knudsen-Verdampfers mit beliebigem Bedeckungsgrad auf der Probenoberfläche deponiert werden. Auch diese Kammer ist mit Ventilen (9, 10) von den anderen Kammern abtrennbar und wird mit einer Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 170 L/s und einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe evakuiert.

Alle analytischen Oberflächenuntersuchungen (LEED, AES, TPD) finden in der zweiten Vakuumkammer (11) des zweiten Teilsystems statt, welche mit einer Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 350 L/s und einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe evakuiert wird. Eine detailliertere Beschreibung der einzelnen Vakuumkammern und deren Druckbedingungen erfolgt in den nächsten beiden Unterkapiteln 2.2 und 2.3.

2.2 Clusterfragmentation und -deponierung

Zunächst soll ein Überblick des Molekularstrahlexperimentes (erstes Teilsystem) gegeben werden, um anschließend auf die Bedeutung einzelner Komponenten genauer einzugehen. Die verwendete Apparatur zur Bestimmung der Oberflächen-induzierten Fragmentationsmuster und der Deponierung von Cluster- und Bimetallclusterkationen stellt eine Modifizierung der von Dr. rer. nat. Mike Turra im Rahmen seiner Doktorarbeit aufgebauten Anlage zur Deponierung von Bimetallclustern auf Oberflächen dar.^[7] Der schematische Aufbau des Experiments ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Die Metall- und Bimetallcluster werden in einer gepulsten Doppellaser-Verdampfungsquelle erzeugt, in welcher zwei Materialien jeweils durch einen Nd:YAG-Laser verdampft werden können.

In der Clusterquelle (1) entsteht durch die Laserpulse (2a, 2b) ein Plasma des verdampften Materials innerhalb einer Heliumatmosphäre. Durch Stöße mit den Heliumatomen kühlt sich das Plasma ab, wodurch es durch Nukleation und Aggregation^[8] zur Clusterbildung kommt. Der Molekularstrahl entsteht durch die Expansion des Helium-Cluster-Gemisches ins Hochvakuum und wird durch einen Skimmer (3) abgeschält, um den Gasballast in den Folgekammern möglichst gering zu halten. Die positiven Clusterionen werden anschließend durch ein kollineares Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS)

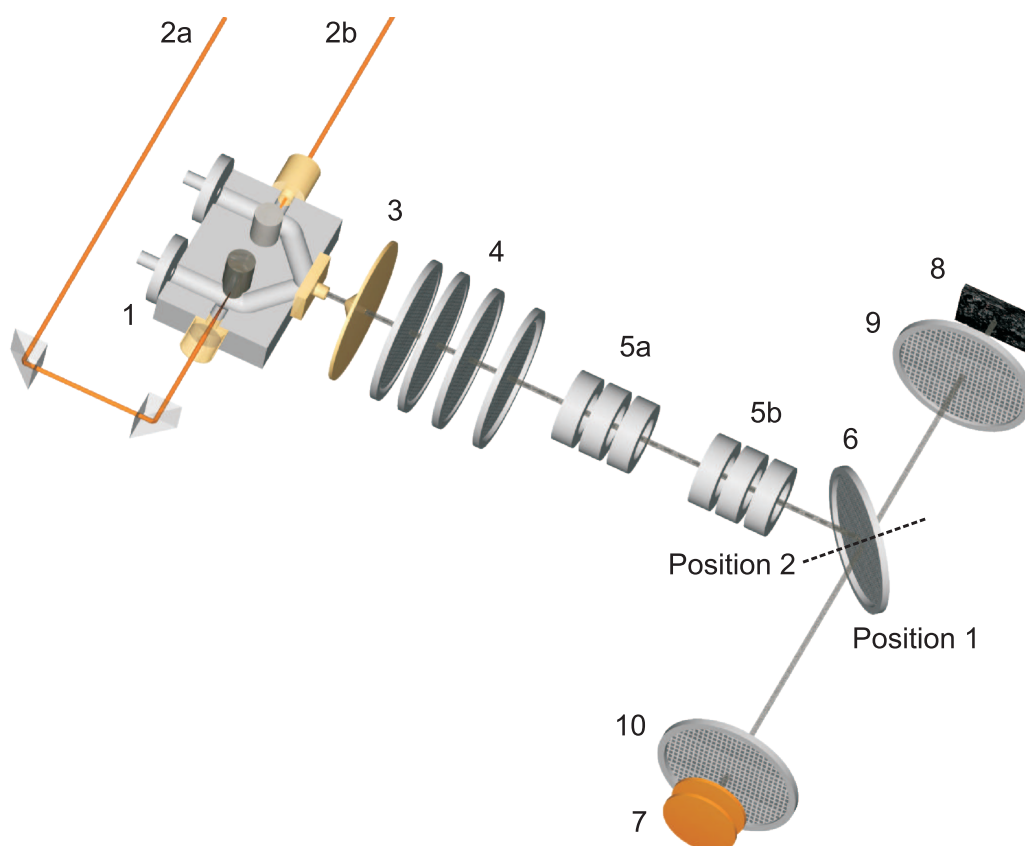


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Molekularstrahlapparatur: Clusterquelle (1), Nd:YAG-Laser-Pulse (2a, 2b), Skimmer (3), TOF-MS Beschleunigungsnetze (4), Einzellinsen (5a, 5b), elektrostatischer Spiegel (6), MCP Detektor (7) mit Abbremsnetz (10), Probenoberfläche (8) mit davor gespanntem Netz (9). Auf Position 1 dient der elektrostatische Spiegel mit konstantem elektrischen Feld dazu, ein komplettes Massenspektrum der untersuchten Cluster aufzunehmen. Nimmt der elektrostatische Spiegel im Pulsbetrieb die Position 2 senkrecht zu Position 1 ein, lässt sich ein Cluster definierter Größe auf die Probenoberfläche lenken.

(4), bestehend aus drei parallelen Nickelnetzen nach dem Design von W. C. Wiley und I. H. McLaren^[9], beschleunigt. Dabei erhalten die Clusterkationen die mittlere kinetische Energie E_{kin} . Der Abstand zwischen dem ersten und zweiten Netz beträgt 13,5 mm, das dritte Netz folgt nach weiteren 19,5 mm. Zwei elektrostatische Einzellinsen^[10] (5a, 5b) sorgen für die Fokussierung des Clusterstrahls, da der Molekularstrahl auf Grund der Überschallexpansion und elektrostatischer Abstoßung der geladenen Cluster zur Aufweitung neigt. Mittels eines drehbaren elektrostatischen Spiegels^[11] (6), mit einem Abstand von 550 mm vom TOF-MS, wird der Clusterstrahl wahlweise auf einen MCP Detektor (7) oder auf eine Probenoberfläche (8) gelenkt. Der Abstand zum elektrostatischen Spiegel beträgt beim MCP Detektor 120 mm und bei der Probenoberfläche 30 mm. Ist der elek-

trostatische Spiegel auf Position 1 gestellt, so ist der Clusterstrahl auf den MCP Detektor gerichtet, wodurch sich die Cluster zeit- bzw. massenaufgelöst detektieren lassen. Damit kann festgestellt werden, welche Clustergrößen im Molekularstrahl vorhanden sind. Der elektrostatische Spiegel kann auch gepulst betrieben werden, so dass auch nur eine Clustergröße oder ein Größenbereich den MCP Detektor erreicht. Wird der elektrostatische Spiegel im Pulsbetrieb nun auf Position 2 gedreht, ist es möglich eine einzelne, aus dem Clusterstrahl herausgefilterte Masse auf die Probenoberfläche zu richten, was zur Streuung oder Deponierung dieser Clustergröße führt.

Der MCP Detektor in einer Chevron-Anordnung besteht aus zwei 0,5 mm dicken, mit Bleioxid beschichteten und um 180° gegeneinander gedrehten Glasplatten, welche wie ein Sieb mit mikroskopisch feinen Kanälen durchzogen sind. Zwischen den beiden MCPs liegt eine Beschleunigungsspannung an. Sobald ein Cluster- oder ein Fragmentation in einen der Kanäle eintritt, kommt es mehrfach zu Stößen mit den Kanalwänden, wobei Elektronen aus der Oberfläche geschlagen werden. Bei jedem weiteren Wandstoß vervielfachen sich die Elektronen weiter. Jeder einzelne Kanal verhält sich somit wie ein mikroskopischer Elektronenvervielfacher. Das verstärkte elektrische Signal wird anschließend gemessen und an ein Oszilloskop ausgegeben, auf dem nun das Massenspektrum bzw. das Fragmentationsmuster sichtbar wird. Die beiden MCPs besitzen einen Verstärkungsfaktor von bis zu 10^7 , was dazu führt, dass auch einzelne Ionen nachgewiesen werden können.

Die massenselektierten Cluster können in der Zone zwischen der Probe und dem Erdungsnetz (9) vor der Probe durch ein elektrisches Feld abgebremst werden. In Abhängigkeit der anliegenden Potentialdifferenz zwischen der Probe und dem geerdeten Netz kann es zur Kollision zwischen den Clustern und der Probenoberfläche kommen. Gestreute oder fragmentierte Cluster werden durch dasselbe elektrische Feld wieder in Richtung des elektrostatischen Spiegels beschleunigt. Dieser befindet sich zu diesem Zeitpunkt wieder auf Erdpotential, so dass die Cluster und/oder Clusterfragmente nicht umgelenkt werden, sondern den MCP Detektor erreichen, wodurch ein Flugzeitmassenspektrum aller Streuprodukte aufgenommen werden kann.

Durch Variation des an der Probe anliegenden elektrischen Potentials ϕ_{el} lässt sich die mittlere Einschlagsenergie E_i der Cluster auf die Oberfläche variieren. Ist die Einschlagsenergie hoch genug, so kommt es statt der Streuung zu einer Deponierung der Cluster. Durch ein weiteres Netz (10) vor dem Detektor kann die Energieverteilung der Cluster bestimmt werden. Bei den durchgeführten Experimenten betrug die Halbwertsbreite (FWHM) der Energieverteilung 150 eV. Die angegebenen mittleren Einschlagsenergien E_i der Cluster auf die Oberfläche ergeben sich als Differenz aus der mittleren kinetischen

Energie E_{kin} der Cluster und der elektrischen Energie E_{el} im elektrischen Feld zwischen der Probe und dem davor gespannten, geerdeten Netz.

Der typische Druck unter Messbedingungen bei einer Wiederholrate von 25 Hz der Verdampfungslaser beträgt in der ersten Vakuumkammer $2 \cdot 10^{-4}$ mbar, in der ersten Druckstufe der zweiten Kammer $7 \cdot 10^{-7}$ mbar und $4 \cdot 10^{-8}$ mbar in der zweiten Druckstufe der zweiten Kammer.

2.2.1 Clusterquelle

Die Cluster- und Bimetallclusterkationen werden in einer gepulsten Doppellaserverdampfungsquelle (siehe Abbildung 2.3) erzeugt. Da die optimalen Verdampfungsbedingungen stark von den zu verdampfenden Materialien abhängen, werden zwei voneinander unabhängige Heliumventile verwendet, um so eine optimale Clusterbildungsrate beider Materialien zu ermöglichen. Wird nur ein Material (z.B. Eisen) verdampft, so ist einer der beiden Laser ausgeschaltet, jedoch sind weiterhin beide Heliumventile in Betrieb.

Jeder Messzyklus beginnt durch Öffnen des ersten Heliumventils (1a). Gleichzeitig stellt der Puls für das erste Heliumventil das Muttersignal für alle weiteren Geräte dar. Das zweite Heliumventil (1b) öffnet sich ohne Verzögerung zum gleichen Zeitpunkt. Während einer typischen Öffnungszeit von etwa $600 \mu\text{s}$, welche für beide Heliumventile individuell einstellbar ist, füllt sich der Reaktionsraum mit Helium bis zu einem Druck von etwa 1 bis 10 mbar. Unter Beachtung einer Zeitverzögerung von etwa $850 \mu\text{s}$ werden die Laserpulse (2a, 2b) bei den Nd:YAG-Lasern mit einer Pulslänge von ca. 8 ns ausgelöst. Diese Laserpulse werden auf die Oberfläche der eingebauten Materialstäbe (3a, 3b) mittels zweier plankonvexer Linsen (4), welche in separaten Linsenhaltern (5a, 5b) eingebaut sind, fokussiert, wodurch ein Verdampfen beider Materialien hervorgerufen wird. Damit beide Materialstäbe beschossen werden können, muss einer der beiden Laserstrahlen durch 90° -Prismen (6a, 6b) zweimal umgelenkt werden. Um eine einseitige Materialabtragung zu verhindern und eine gleich bleibende Clusterintensität zu gewährleisten, werden die Stäbe während des Laserbeschusses über eine Kurbelwelle durch einen Schrittmotor gedreht. Die Heliumatmosphäre führt durch Zusammenstöße zum Abkühlen des erzeugten Plasmas mit anschließender Kondensation zu Clustern unterschiedlicher Größe. Die in zwei getrennten Teilen der Clusterquelle generierten Helium-Cluster-Gemische werden nun zusammengeführt, so dass Mischcluster entstehen können. Anschließend verlassen diese die Clusterquelle auf Grund der Expansion des Heliums ins Hochvakuum über eine Düse (7), wobei sich der Molekularstrahl (8) ausbildet.

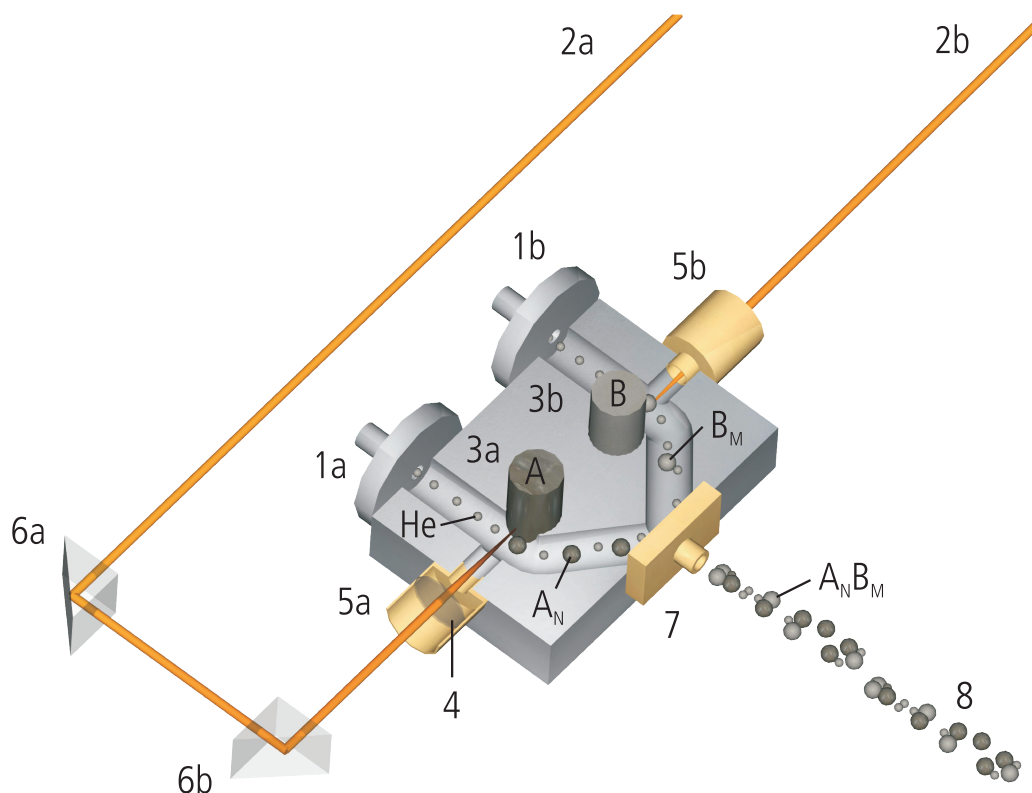


Abbildung 2.3: Bimetall-Clusterquelle für die Ausbildung des Molekularstrahls: Heliumventile (1a, 1b), Nd:YAG-Laserpulse (2a, 2b), Materialstäbe (3a, 3b), plankonvexe Linse (4), Linsenhalter (5a, 5b), 90°-Prismen (6a, 6b), Expansionsdüse (7), Molekularstrahl (8). Nach der Laserverdampfung der Materialien A und B entstehen durch Stöße mit den Heliumatomen zunächst die reinen Cluster A_N und B_M . Kurz vor der Expansionsdüse treffen diese Cluster aufeinander und bilden bei der Expansion ins Hochvakuum die bimetalischen Cluster $A_N B_M$.

Die Intensitäten der unterschiedlichen Clustergrößen im Molekularstrahl lassen sich über die Energie der Nd:YAG-Laserpulse, die Öffnungszeiten der beiden Heliumventile, den Abstand zwischen den plankonvexen Fokussierungslinsen und den Materialstäben, die Größe des Reaktionsvolumens, die Länge und den Durchmesser der Düse sowie den Beginn des Laserbeschusses in Bezug auf das Öffnen der Heliumventile einstellen. Mit einem piezoelektrischen Drucksensor, welcher an der Clusterquelle angebracht ist, kann der Druck innerhalb des Reaktionsvolumens für die Clusterbildung gemessen werden. Die höchste Clusterintensität wird erreicht, wenn der Laserbeschuss zum Zeitpunkt des größten Heliumdrucks im Reaktionsvolumen stattfindet.^[12] Findet der Laserbeschuss früher statt, führt dies zur Bildung kleinerer Cluster.

2.2.2 Elektronische Steuerung

Abbildung 2.4 zeigt die elektronische Verschaltung der einzelnen Komponenten des ersten Teilsystems der Apparatur, während Abbildung 2.5 einen Überblick über die zeitliche Abfolge der Pulse und deren Pulslängen für die einzelnen Geräte gibt.

Ausgehend vom Öffnen des ersten Heliumventils, das den Startpuls (Pulslänge: ca. $600\text{ }\mu\text{s}$) für jede Messung liefert, werden zunächst die Ausgangskanäle T1 bis T4 eines ersten Pulsgenerators mit einer Frequenz von z.B. 25 Hz angesteuert. Ohne Verzögerung und mit einer Pulslänge von ebenfalls ca. $600\text{ }\mu\text{s}$ wird vom Kanal T1 das zweite Heliumventil angesteuert, was auch zum Öffnen dieses Ventils führt. Vom selben Kanal geht auch ein Triggersignal an den Schrittmotor, was zu einer stetigen Rotation der beiden zu verdampfenden Materialstäbe führt. An den Kanälen T3 und T4 sind die Nd:YAG-Laser angeschlossen, welche individuell einstellbar ein $100\text{ }\mu\text{s}$ langes Triggersignal mit einer Zeitverzögerung von etwa 600 bis $1200\text{ }\mu\text{s}$ empfangen. Daraufhin werden die Laserpulse der beiden Nd:YAG-Laser auf die Materialstäbe ausgelöst, was letztendlich zur Clusterbildung führt. Über den Kanal T2 wird ein zweiter Pulsgenerator mit einer Verzögerung im Bereich von 1000 bis $2000\text{ }\mu\text{s}$ getriggert. Durch Variation der Verzögerungszeit an Kanal T2 kann

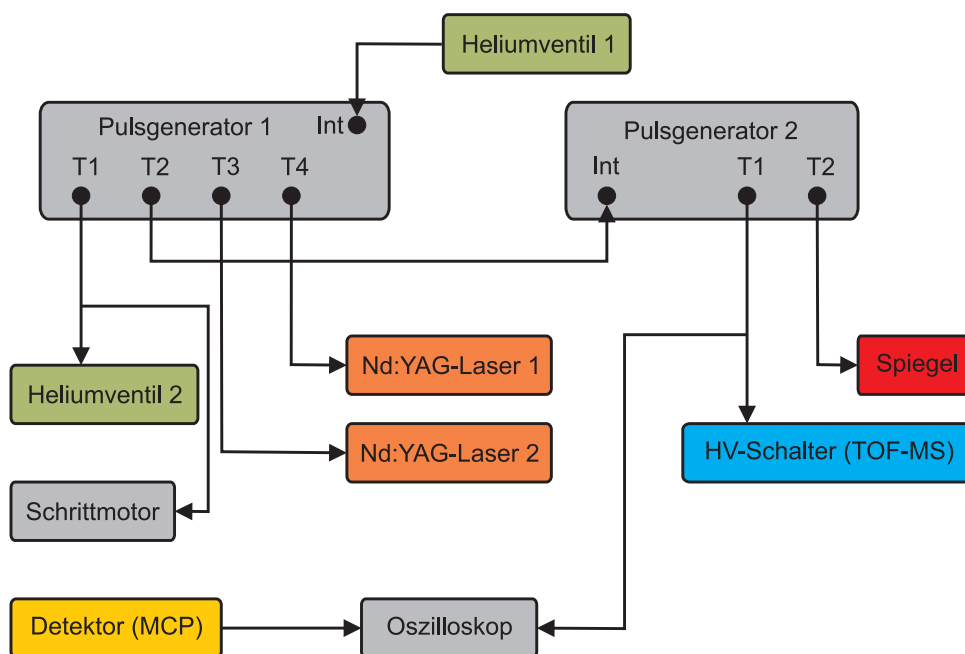


Abbildung 2.4: Verschaltung für die elektronische Steuerung der verschiedenen Apparaturkomponenten.

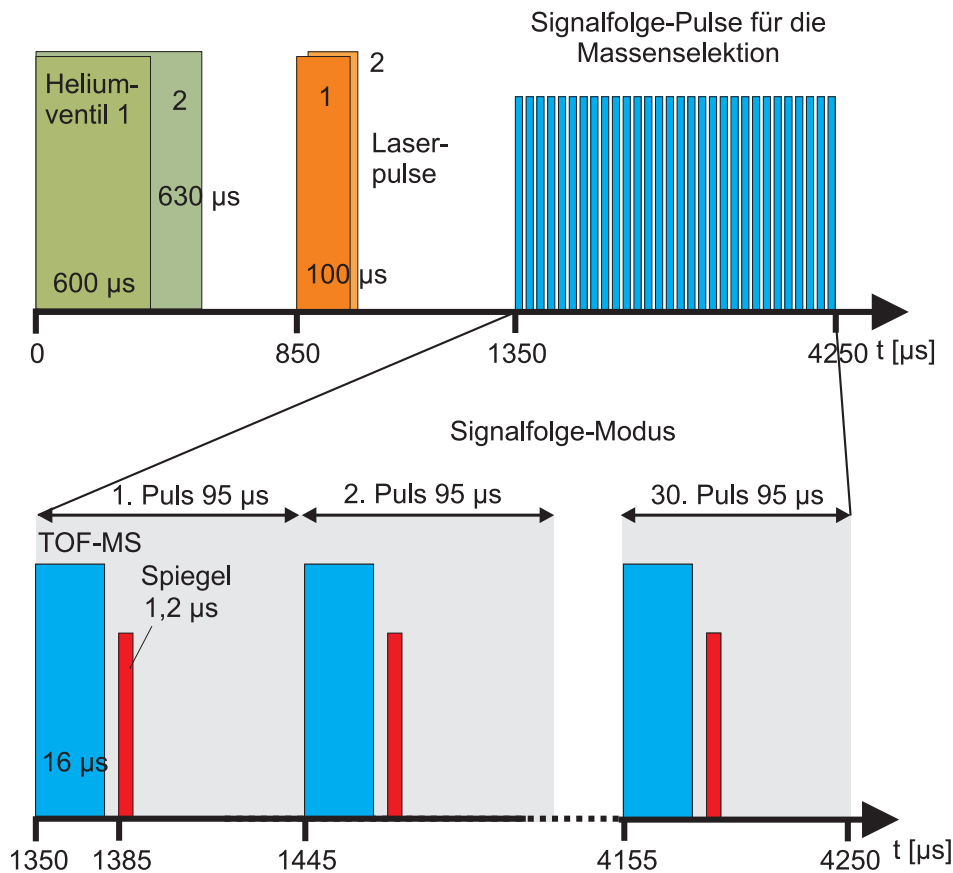


Abbildung 2.5: Abgebildet ist eine typische Pulsfolge für einen kompletten Messzyklus. Die Messung beginnt mit dem Öffnen der Heliumventile. Nach etwa 850 μs erfolgen die Laserpulse. Weitere 500 μs später setzt eine Signalfolge von 30 Hochspannungspulsen für das TOF-MS mit einer Periodendauer von 95 μs ein. Während eines Signalfolge-Pulses liegt am TOF-MS für 16 μs ein elektrisches Potential an, wenige Mikrosekunden später erhält der elektrostatische Spiegel einen kurzen Hochspannungspuls von etwa 1,2 μs .

zu unterschiedlichen Zeitpunkten die Zusammensetzung des entstandenen Clusterstrahls abschnittsweise bestimmt werden, weil damit die Elektronik des TOF-MS angesteuert wird. Für gewöhnlich befinden sich die zu untersuchenden Cluster im mittleren Bereich des Clusterstrahls, während sich am Anfang des Clusterstrahls hauptsächlich Atome und am Ende sehr große, schwer aufzulösende Cluster des verdampften Materials befinden.

Zwei Hochspannungsschalter der Firma Behlke sind an den ersten Kanal T1 des zweiten Pulsgenerators angeschlossen und setzen ohne Zeitverzögerung die beiden mittleren von vier Netzen des kollinearen TOF-MS auf eine Spannung von 2700 V und 2400 V gegen-

über Erdpotential, während das erste und vierte Netz auf Erdpotential bleiben. Dabei werden alle positiv geladenen Cluster des Clusterstrahls, die sich zu diesem Zeitpunkt zwischen den beiden unter Spannung gesetzten Netzen befinden, beschleunigt. Kanal T2 des zweiten Pulsgenerators ist mit dem elektrostatischen Spiegel verbunden, welcher nach etwa 10 bis 60 μs in Abhängigkeit davon, welchen Teil des beschleunigten Clusterstrahls - oder genauer gesagt - welche Masse bzw. Clustergröße man untersuchen will, für typischerweise 1,2 μs auf ein Potential von 3000 V gesetzt wird. Dies führt zur Ablenkung der Cluster einer bestimmten Größe in Richtung des Detektors oder der Probe, je nachdem in welcher Position sich der drehbare elektrostatische Spiegel befindet. Der zweite Pulsgenerator verfügt über einen sogenannten Signalfolge-Modus, welcher es ermöglicht, bis zu 70 Massenspektren pro Laserpuls aufzunehmen. Die Abstände zwischen den einzelnen Signalfolge-Pulsen lassen sich dabei ebenfalls über den Pulsgenerator einstellen und betragen typischerweise 95 μs .

Anstatt den elektrostatischen Spiegel gepulst zu betreiben, kann die Spannung auch dauerhaft angelegt werden. Dabei wird der gesamte Teil des beschleunigten Clusterstrahls abgelenkt. Wird er auf den Detektor gelenkt, kann man ein gesamtes Massenspektrum der beschleunigten Cluster aufzeichnen. Für die Aufnahme eines Massenspektrums ist der Detektor mit einem Oszilloskop der Firma Agilent verbunden. Dieses wird, wie die beiden Hochspannungsschalter, über den Kanal T1 des zweiten Pulsgenerators angesteuert, so dass das Einschalten des TOF-MS und somit die Beschleunigung der Cluster als Startzeitpunkt der detektierten Flugzeit der einzelnen Clustergrößen anzusehen ist.

2.2.3 Deponierungsrate

Für die Deponierung von Clustern wird der zweite Pulsgenerator für den elektrostatischen Spiegel in Position 1 zunächst so eingestellt, dass lediglich die zu deponierenden Clustergrößen im Massenspektrum des MCP Detektors zu sehen sind (vgl. Abbildung 2.6).

Anschließend wird der elektrostatische Spiegel von Position 1 auf 2 gedreht, um die ausgewählte(n) Clustergröße(n) nun auf einer beliebigen Probenoberfläche zu deponieren. Um auf diese Weise einen bestimmten Bedeckungsgrad der Cluster auf der Probenoberfläche zu erreichen, wird die durch die Clusterkationen aufgebrachte Ladung pro Zeiteinheit mittels eines Picoamperimeters gemessen. Aus dem gemessenen Strom I , der Größe der Probenoberfläche A und dem gewählten Bedeckungsgrad Θ lässt sich die Deponierungszeit t_D unter der Annahme, dass die deponierten Cluster flach auf der Oberfläche liegen, durch folgende Formel abschätzen:

$$t_D = \frac{\Theta \cdot e \cdot A}{\pi \cdot r_{Atom}^2 \cdot N \cdot I} \quad (2.1)$$

Dabei ist e die Elementarladung, r_{Atom} der Atomradius der deponierten Clusterspezies und N die Clustergröße.

Um einen möglichst großen Ionenstrom und damit verbundene geringe Deponierungszeit zu erreichen, müssen alle Parameter der Clusterquelle und der Ionenoptik optimiert werden. Besonders wichtig ist aber die Verwendung des bereits erwähnten Signalfolge-Modus, um möglichst viele Cluster aus einem generierten Clusterstrahl pro Laserschuss zu selektieren. So wurde beispielsweise für die Deponierung einer Clusterverteilung von Fe_{10-30}^+ ein Ionenstrom von bis zu 100 pA erzielt, was bei einer mittleren Clustergröße von $N = 20$ und einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 0,01$ zu einer Deponierungszeit von etwa $t_D = 46$ min führt.

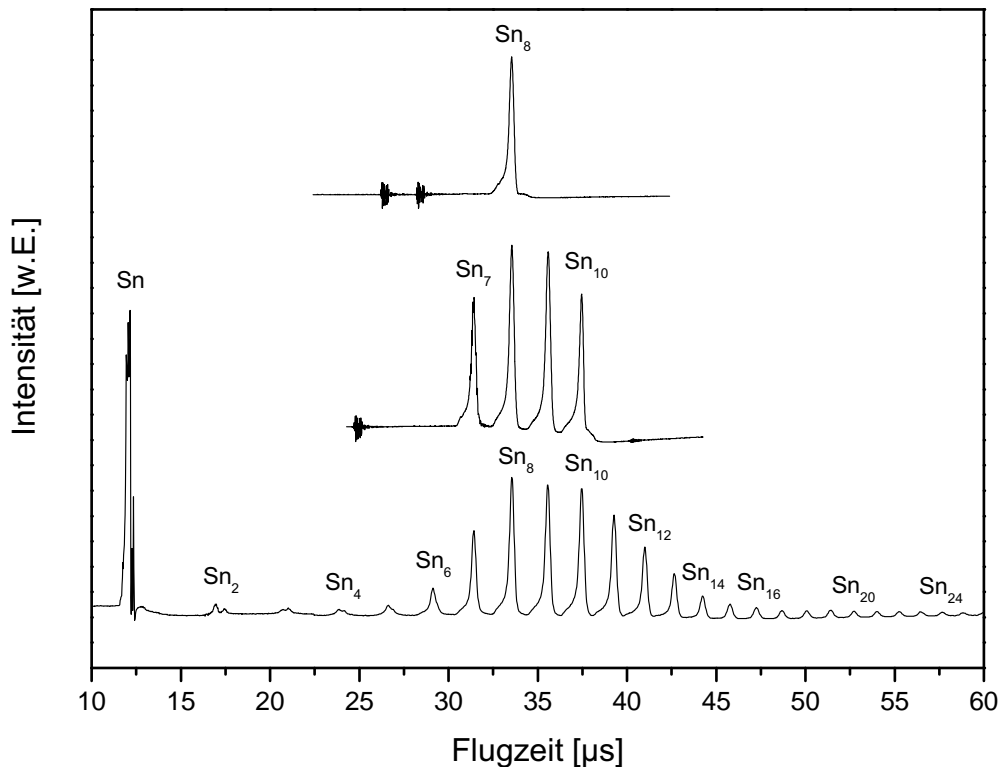


Abbildung 2.6: Mit Hilfe des gepulst betriebenen, elektrostatischen Spiegels lässt sich eine beliebige Masse bzw. Clustergröße aus dem Clusterstrahl herausfiltern, wie hier exemplarisch für Sn_N^+ -Cluster gezeigt.

2.3 Temperatur-programmierte Desorption

Für die Untersuchung heterogen-katalysierter Gasphasenreaktionen an geträgerten Clustern wurde das zweite Teilsystem aus Abbildung 2.1 im Rahmen der Doktorarbeit komplett neu aufgebaut und mit der CO-Oxidation an einer Pt(111)-Oberfläche und legierten Pt_xSn -Oberflächen getestet. Es ist in Abbildung 2.7 noch einmal größer abgebildet und detaillierter beschrieben.

In der rechten Vakuumkammer (Probenpräparationskammer) mit einem Basisdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar kann die Probenoberfläche des reinen Pt(111)-Einkristalls zunächst mit einer Ar-Sputterkanone (1) gereinigt werden. Dabei werden Argonionen mit einer Energie von 750 eV und einem Ionenstrom von etwa $10\text{-}20 \mu\text{A}$ für eine Dauer von 15-20 Minuten auf die Probenoberfläche beschleunigt, wodurch auf der Oberfläche adsorbierte

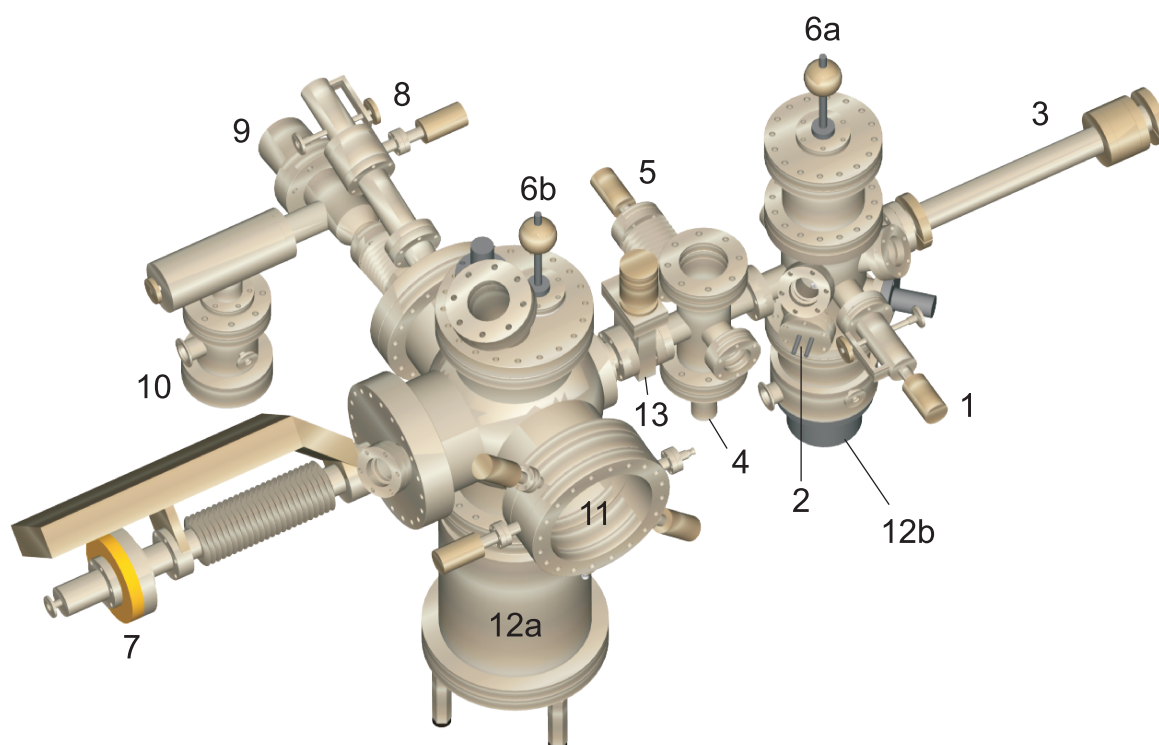


Abbildung 2.7: Detaillierte Darstellung des zweiten Teilsystems, bestehend aus der Probenpräparationskammer (rechts) und der Analyse- (links): Sputterkanone (1), elektrische Widerstandsheizung (2), Probentransferarm (3), Knudsen-Verdampfer (4), Quarzmikrowaage (5), Wobble-Stick (6a, 6b), kühl- und beheizbarer Probenarm (7), Feinnadelventil (8), Quadrupolmassenfilter (9), Turbomolekularpumpe (10), LEED/AES System (11), Turbomolekularpumpen (12a, 12b), Hochvakuumventil (13).

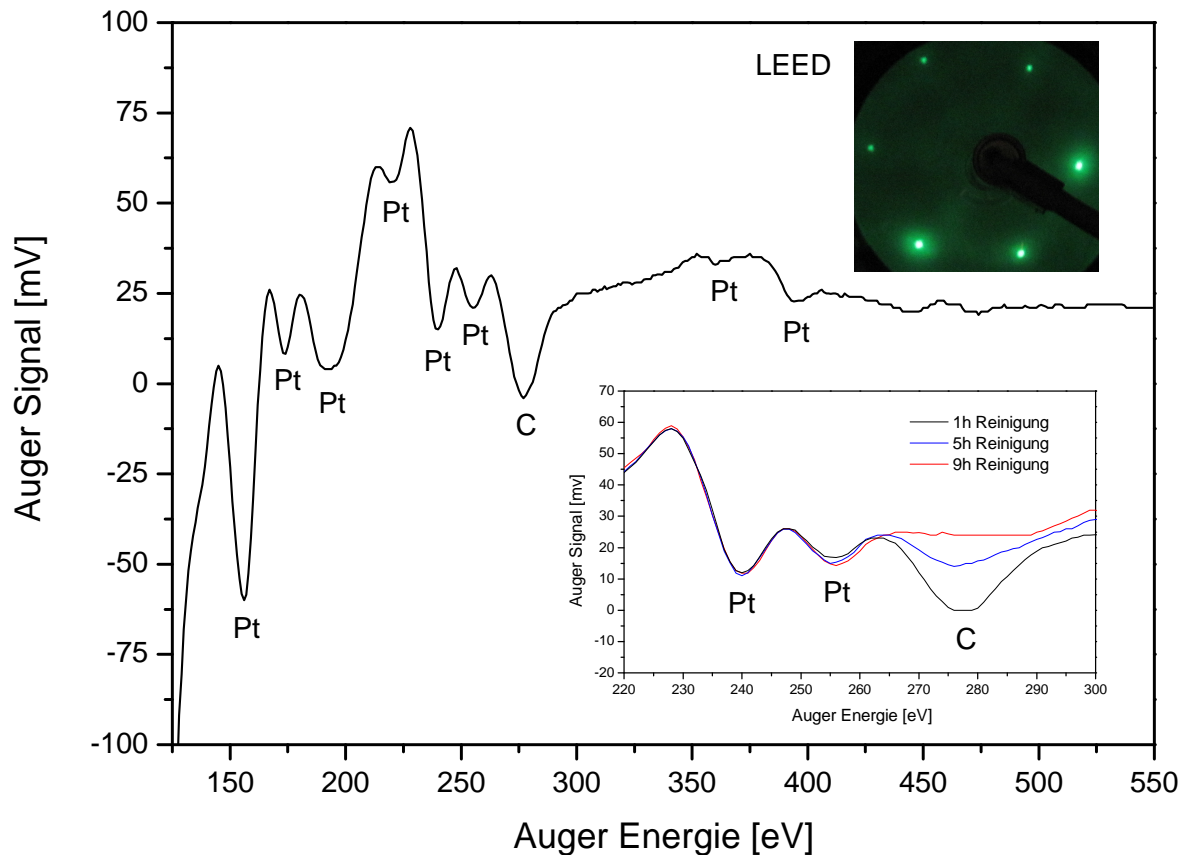


Abbildung 2.8: Gezeigt ist ein typisches AES-Spektrum der Pt(111)-Oberfläche vor der Reinigung in einer O_2 -Atmosphäre. Durch die Reinigung über mehrere Stunden kann mit dem AES verfolgt werden, wie die Verunreinigung der Oberfläche durch Kohlenstoff abnimmt. Des Weiteren ist in der oberen Bildecke eine LEED-Aufnahme der Pt(111)-Oberfläche gezeigt, welche das reziproke Gitter der Oberfläche abbildet. Die deutlich erkennbaren Beugungsreflexe belegen die Kristallinität der Oberfläche.

Fremdgase entfernt werden. Dabei werden zwangsläufig auch Pt-Atome aus der Pt(111)-Oberfläche herausgeschlagen, was zu Defekten auf der Oberfläche führt. Um die Oberfläche wieder auszuheilen, wird die Probe mittels einer elektrischen Widerstandsheizung (2) für etwa 2 Minuten auf bis zu 1000 K erwärmt. Mit Hilfe eines Probentransferarms (3) kann die Probe oberhalb eines Knudsen-Verdampfer (4) positioniert werden, welcher bei einer Betriebstemperatur von etwa 720°C Sn-Atome auf der Probenoberfläche deponiert. Die Deponierungsrate des Knudsen-Verdampfers wird zuvor mit einer wassergekühlten Quarzmikrowaage (5) bestimmt. Weiterhin kann mit dem Probentransferarm die Probe in die linke Vakuumkammer (Analysekammer) überführt werden, in welcher ein Basisdruck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar herrscht. Das Umsetzen der Probe erfolgt in beiden Kammern jeweils

mit einem sogenannten Wobble-Stick (6a, 6b) (ein von außen bedienbarer mechanischer Greifarm).

Herzstück der Analysekammer ist ein kühl- und beheizbarer Probenarm (7), welcher sich in einem Temperaturbereich von -165°C bis 500°C betreiben, parallel zur Längsachse verschieben und um diese herum um 360° rotieren lässt. Mit Hilfe eines Feinnadelventils (8) und eines Quadrupolmassenfilters (QMS) (9) lassen sich kleinste Mengen Gas in die Kammer einleiten und ihre Partialdrücke bestimmen. Das QMS ist von der eigentlichen Vakuumkammer durch ein konisch zulaufendes Rohr mit einer 6 mm breiten Öffnung abgetrennt und wird differenziell durch eine Turbomolekularpumpe (10) mit einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe evakuiert. Auf diese Weise wird durch die Positionierung der 6 mm breiten Öffnung direkt vor der Probenoberfläche gewährleistet, dass während eines TPD-Experiments lediglich die von der Probenoberfläche desorbierenden Moleküle detektiert werden.

Neben dieser Anordnung für TPD-Untersuchungen befindet sich gegenüber dem Feinnadelventil und dem QMS ein LEED/AES System (11), mit welchem die Probenoberfläche auf Verunreinigungen und ihre Kristallinität überprüft werden kann. In Abbildung 2.8 ist ein typisches AES-Spektrum des gekauften und gerade eingeschleusten Pt(111)-Kristalls zu sehen. Die Oberfläche wurde lediglich wie beschrieben mit der Ar-Sputterkanone von Adsorbaten befreit und mit der elektrischen Widerstandsheizung wieder ausgeheilt, wie die LEED-Aufnahme (ebenfalls in Abbildung 2.8) durch Abbilden des reziproken Gitters belegt. Im Vergleich mit AES-Referenzspektren lassen sich sämtliche Signale im AES-Spektrum leicht dem Pt zuordnen. Bei einer Energie von etwa 278 eV findet sich jedoch auch ein intensives Signal, welches durch Verunreinigung der Oberfläche durch Kohlenstoff hervorgeht. Durch die Reinigung mit der Ar-Sputterkanone wird die Pt(111)-Oberfläche neben den Adsorbaten zwar auch von den Kohlenstoffverunreinigungen befreit, beim Ausheilen des Kristalls bei 1000 K segregiert allerdings wieder Kohlenstoff aus dem meist verunreinigten Kristallinneren an die Oberfläche. Um eine saubere Oberfläche zu erhalten, muss der Kristall daher zunächst in mehreren Schritten gereinigt werden. Dazu wird die Oberfläche zuerst mit der Ar-Sputterkanone gereinigt und anschließend in einer O_2 -Atmosphäre von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar bei etwa 800 K gehalten. Dabei wird der segregierende Kohlenstoff direkt vom Sauerstoff oxidiert und desorbiert in Form von CO_2 . Diese Prozedur ist meist mehrfach zu wiederholen. Mit dem AES kann dabei beobachtet werden, wie die Menge an Kohlenstoff auf der Oberfläche abnimmt (unterer Bildeinsatz in Abbildung 2.8).

3 Oberflächen-induzierte Dissoziation von bimetallic Clusterkationen

Entscheidend für die Eigenschaften einzelner Cluster ist deren elektronische und geometrische Struktur. Innerhalb eines Moleküls sind die einzelnen Atome durch rigide, gerichtete und meist kovalente chemische Bindungen miteinander verknüpft und formen auf diese Weise eine stabile Gruppe von Atomen mit einer festen relativen Anordnung bzw. Konnektivität zwischen den Atomen. Dabei ergeben sich zwar in Abhängigkeit von der Temperatur diverse Rotationsisomere, die Konnektivität der einzelnen Atome bleibt jedoch für gewöhnlich unverändert. Cluster hingegen weisen meist eine eher kompakte Struktur auf, bei der Atome gleicher Sorte in selber Art und Weise aneinander gebunden sind. Im Gegensatz zur wohldefinierten Konnektivität von Molekülen, weisen Cluster auf Grund meist ungerichteter Bindungen recht flexible Strukturen auf, die sich in mehreren energetisch ähnlichen Isomeren äußern, was die Bestimmung dieser Strukturen gegenüber Molekülen deutlich erschwert. Die Untersuchung isolierter Cluster mittels Oberflächen-induzierter Dissoziation in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen stellt dabei eine gängige Methode dar, etwas über die Strukturen von Clustern zu lernen.^[13]

Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Cluster der 14. Gruppe des Periodensystems sind von besonderem Interesse^[14–19], da sich bei diesen Systemen der Übergang von kovalenter zu metallischer Bindung sehr gut untersuchen lässt, was zu deutlichen strukturellen Unterschieden führt, sowohl im Festkörper als auch im Nanometermassstab.

Wenngleich C, Si, Ge, Sn und Pb in einer Gruppe stehen, ändern sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften innerhalb dieser sehr stark. Dies zeigt sich bereits bei den Strukturen und Eigenschaften der Festkörper dieser Elemente. Allein Kohlenstoff zeigt auf Grund seiner einzigartigen Fähigkeit zur Ausbildung kovalenter Bindungen eine Vielzahl allotroper Strukturen wie Diamant, Graphit, Fullerene oder Kohlenstoffnanoröhren, welche alle unterschiedliche physikalisch-chemische Eigenschaften besitzen^[20,21]. Silizium und Germanium kristallisieren bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in der Diamantstruktur und sind typische Halbleiter. Im Gegensatz dazu weisen β -Zinn

und Blei bei diesen Bedingungen tetragonale bzw. kubische Strukturen auf und zeigen metallische Eigenschaften. Daher ist der Halbleiter-Metall-Übergang für Festkörper innerhalb der Gruppe zwischen Germanium und Zinn einzuordnen, wenngleich sich β -Zinn bei niedrigen Temperaturen (≤ 286 K) in die halbleitende α -Zinn-Phase umwandelt, und Silizium und Germanium sowohl bei hohem Druck als auch in der Schmelze metallisches Verhalten zeigen.

Während die Gemeinsamkeiten und Unterschiede in den Kristallstrukturen und Festkörpereigenschaften der Tetrele sehr gut untersucht wurden, sind die Eigenschaften der entsprechenden Elementcluster bislang jedoch noch weitestgehend unverstanden. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahrzehnten große Anstrengungen unternommen^[14,22,23], um die chemische Bindung und das Wachstumsverhalten der Cluster der 14. Gruppe des Periodensystems aufzudecken und auf diese Weise auch neue Möglichkeiten für die Anwendung der Cluster in der Nanotechnologie zu finden. Von besonderem Interesse ist hierbei die Frage, wie sich die chemische Bindung bei den verschiedenen Clustern mit der Größe verändert.^[24–26]

Photoionisationsmassenspektrometrie neutraler Cluster^[15], Photoelektronen-Spektroskopie anionischer Cluster^[27] und Ionenmobilitätsmessungen an kationischen Clustern^[28–30] weisen auf eine starke Ähnlichkeit zwischen Si_N -, Ge_N - und Sn_N -Clustern hin. Dieser Befund wird durch die Messung der Bindungsenergien von neutralen Si_N - und Sn_N -Clustern weiter unterstützt.^[26,31]

Basierend auf Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurden die Strukturen kleinster Energie für Sn_N -Cluster quantenchemisch berechnet.^[32] Daraus wird ersichtlich, dass Sn_N -Cluster prolate Strukturen für $N = 13 - 20$ besitzen.^[28,32] Damit weisen sie große strukturelle Ähnlichkeit mit den entsprechenden Si_N - und Ge_N -Clustern auf. Bei Clustern dieser drei Elemente finden sich dreifach-überkappte-trigonale Prismen (TTP) als besonders stabile Untereinheiten bei den Strukturisomeren kleinster Energie.^[26,32–34] Diese kovalent-gebundenen Untereinheiten bilden dann die Basis für das Wachstum der größeren Cluster. Weiterhin zeigt sich, dass bereits ab einer Größe von 10 Atomen, wobei immer noch alle Atome an der Oberfläche lokalisiert sind, die Bindungsenergie pro Atom nur noch 11% unterhalb der Bindungsenergie des Festkörpers liegt.^[26,31,32] Außerdem bleibt bis zu einer Clustergröße von $N = 20$ die Bindungsenergie pro Atom nahezu unverändert, was im starken Gegensatz zu typisch metallisch-gebundenen Clustern steht.^[35]

Im Vergleich zu den Si_N -, Ge_N - und Sn_N -Clustern weisen Ionenmobilitätsmessungen^[16] und Oberflächen-induzierte Dissoziationsmessungen^[36] von Pb_N -Clusterkationen und Photoelektronenspektren von Pb_N -Clusteranionen^[17,27] auf sphärisch-kompakte Strukturen

für die Pb_N -Cluster hin, was auch quantenmechanische Untersuchungen^[37,38], basierend auf skalar-relativistischen Rechnungen unter expliziter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplungseffekten, zeigen. Weiterhin zeigen die theoretischen Rechnungen, dass sich die Bindungsenergie kontinuierlich mit der Clustergröße verändert, so dass die Fragmentation von Pb_N -Clustern durch den Verlust von Atomen geprägt ist, da dieser Fragmentationskanal die kleinste Dissoziationsenergie aufweist.^[36,38]

Jedoch sind nicht nur die reinen Elementcluster von Interesse, sondern insbesondere auch die dotierten bzw. bimetallischen Clusterspezies^[39–45], da sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften legierter Cluster nicht nur mit der Größe, sondern auch mit deren Zusammensetzung und der dadurch bestimmten atomaren Anordnung stark verändern können. Zusätzlich können durch die Verbindung zweier Atomsorten synergistische Eigenschaften in Erscheinung treten.^[46]

Für legierte Sn_NPb_M -Cluster wurde beispielsweise gefunden, dass die gegenseitige Löslichkeit und der thermische Ausdehnungskoeffizient sehr empfindlich von der Partikelgröße abhängt.^[47] Dieses Verhalten wird der größenabhängigen Kohäsionsenergie zugeschrieben, welche mit abnehmender Partikelgröße kleiner wird. Um den Einfluss dotierender Atome legierter Cluster besser verstehen zu können, wurden in dieser Arbeit einfach-dotierte Zinn- und Blei-Clusterkationen untersucht. Dafür wurde das Fragmentationsverhalten zinnreicher Sn_NPb^+ - und bleireicher Pb_NSn^+ -Cluster mit $N = 6 - 11$ mittels Oberflächen-induzierter Dissoziation mit einer hochorientierten, pyrolitischen Graphitoberfläche (HOPG-Oberfläche) bestimmt. Dabei wurde ausgenutzt, dass unimolekulare Zerfallsprozesse von Clustern sehr empfindlich von der Bindungsenergie abhängen.^[48] Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit quantenchemischen Rechnungen gibt einen tieferen Einblick in die energetischen und strukturellen Eigenschaften einfach-dotierter Cluster der 14. Gruppe des Periodensystems. Die Ergebnisse dieses Abschnitts wurden bereits im Journal „Physical Review B“^[49] publiziert.

3.1 Prinzip der Messung

Die bimetallischen Clusterkationen werden in einer Laserverdampfungsquelle erzeugt. Durch Expansion ins Hochvakuum bildet sich ein Molekularstrahl aus. Geladene Cluster im Molekularstrahl können mit Hilfe eines elektrischen Feldes (TOF-MS) auf eine definierte mittlere kinetische Energie $E_{kin} = \frac{1}{2} m_N v_N^2$ beschleunigt werden. Da das Quadrat der Clustergeschwindigkeit v_N^2 umgekehrt proportional mit der Masse m_N der Cluster zunimmt, ergeben sich für verschiedene Cluster unterschiedliche Geschwindigkeiten. Dies führt

dazu, dass sie nach einer vorgegebenen Flugstrecke zu verschiedenen Zeitpunkten am selben Ort ankommen. Jeder Cluster mit N Atomen besitzt demnach eine andere mittlere Flugzeit t_N für die gleiche zurückgelegte Flugstrecke. Durch die Detektion der Cluster mit einem Mikrokanalplatten (engl.: multi channel plate, kurz: MCP) Detektor ergeben sich Massenspektren, wie sie in Abbildung 3.1 exemplarisch für Pb_N^+ -, Pb_NSn_M^+ - und Sn_N^+ -Cluster gezeigt sind. Wie man sieht, gestaltet sich die korrekte Auswertung der Massenspektren bimetallic Cluster ein wenig kompliziert und der Vergleich mit den Massenspektren der reinen Clusterspezies ist unverzichtbar. Die Signalflächen der untersuchten Clustergrößen der bleireichen Pb_NSn^+ -Cluster sind rot markiert. Neben den einfach-dotierten Clustern entstehen auch mehrfach-dotierte Cluster, jedoch mit sehr geringer Intensität, so dass eine Untersuchung schwierig ist.

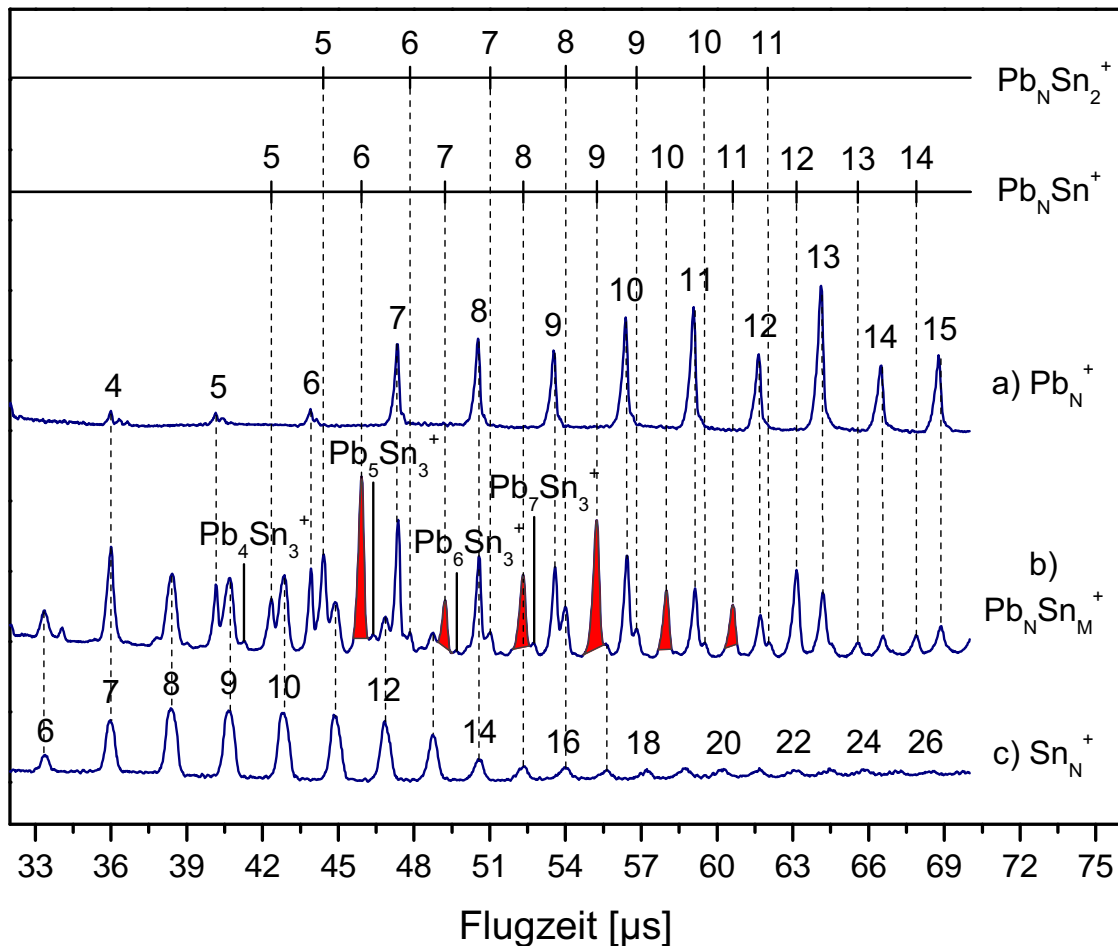


Abbildung 3.1: Gezeigt sind die Massenspektren für (a) Pb_N^+ -, (b) Pb_NSn_M^+ - und (c) Sn_N^+ -Cluster. Die Signalflächen der untersuchten Clustergrößen der bleireichen Pb_NSn^+ -Cluster sind rot markiert. ^[49]

Nach dieser Massenseparation erfolgt die Massenselektion durch ein kurzzeitiges Einschalten eines zweiten elektrischen Feldes (elektrostatistischer Spiegel), welches in einem 45° -Winkel zum Molekularstrahl orientiert ist. Alle Cluster, die sich innerhalb eines ausgewählten Zeitfensters in diesem elektrischen Feld befinden, werden in einem Winkel von 90° aus dem Strahl auf eine HOPG-Oberfläche abgelenkt. Wird das Zeitfenster kurz genug gewählt, treffen auf diese Weise nur Cluster einer definierten Masse bzw. Größe N auf die HOPG-Oberfläche. Vor der HOPG-Oberfläche ist ein Netz gespannt, welches sich auf Erdpotential befindet, während an der Graphitprobe selbst ein elektrisches Potential ϕ_{el} anliegt. Innerhalb dieses dritten elektrischen Feldes werden die Cluster abgebremst. In

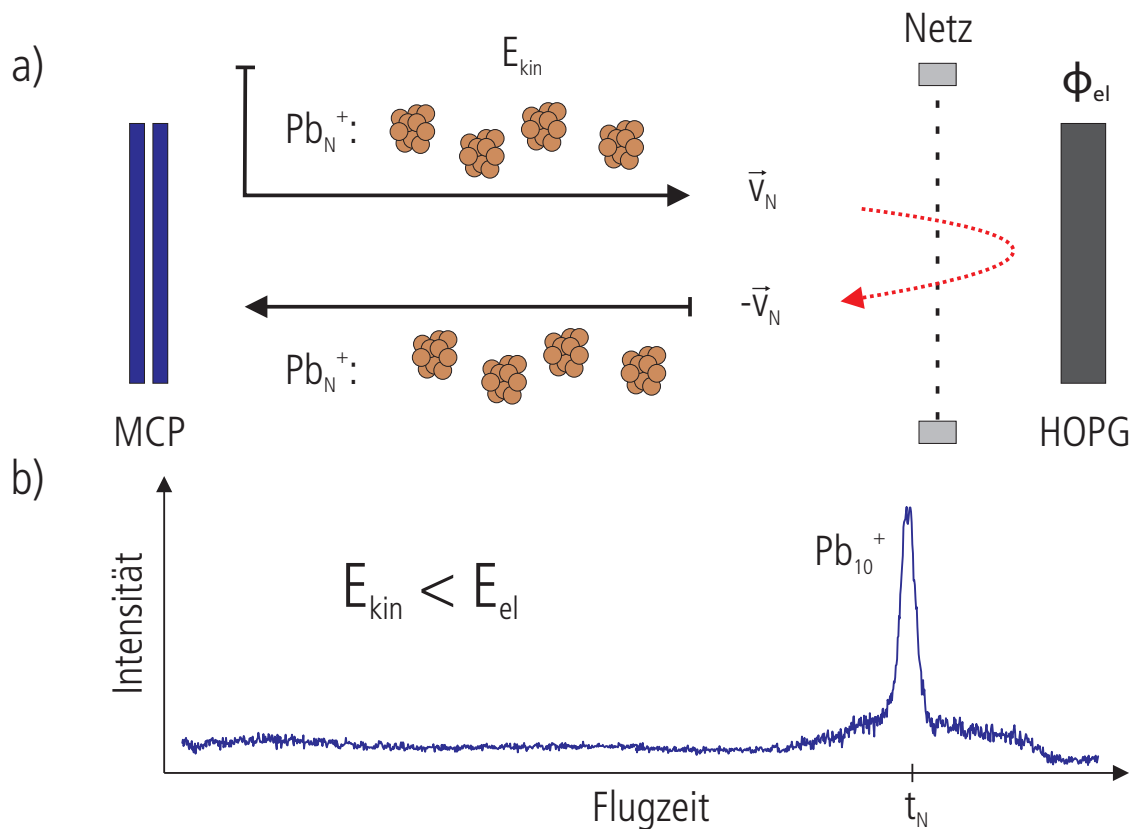


Abbildung 3.2: a) Wenn die kinetische Energie E_{kin} der Cluster kleiner ist als die elektrische Energie E_{el} , dringen die Cluster in das elektrische Feld zwischen der HOPG-Oberfläche und dem geerdeten Netz ein, werden abgebremst und fliegen unbeschadet wieder aus diesem heraus.

b) Am MCP Detektor wird nur ein Signal für den Muttercluster mit der Flugzeit t_N registriert. Aufgetragen ist die Intensität am Detektorausgang gegen die Flugzeit t_N bei einem realen Fragmentationsexperiment für Pb_{10}^+ -Cluster mit einer mittleren kinetischen Energie von $E_{kin} = 2375$ eV und einer elektrischen Energie von $E_{el} = 2600$ eV.

Abbildung 3.2 ist für den Fall, dass die mittlere kinetische Energie E_{kin} der Cluster mit der Ladung q kleiner ist als die elektrische Energie $E_{el} = q \phi_{el}$, gezeigt, wie reine Pb_{10}^+ -Cluster in das elektrische Feld eindringen, bis auf eine Geschwindigkeit von Null abgebremst und anschließend wieder aus dem elektrischen Feld unbeschadet herausbeschleunigt werden. Die Cluster werden danach wieder mit dem MCP Detektor nachgewiesen. Da die kinetische Energie E_{kin} der Cluster kleiner ist als die elektrische Energie E_{el} , taucht nur ein einziges Signal im Massenspektrum auf und zwar das des sogenannten Mutterclusters der Größe

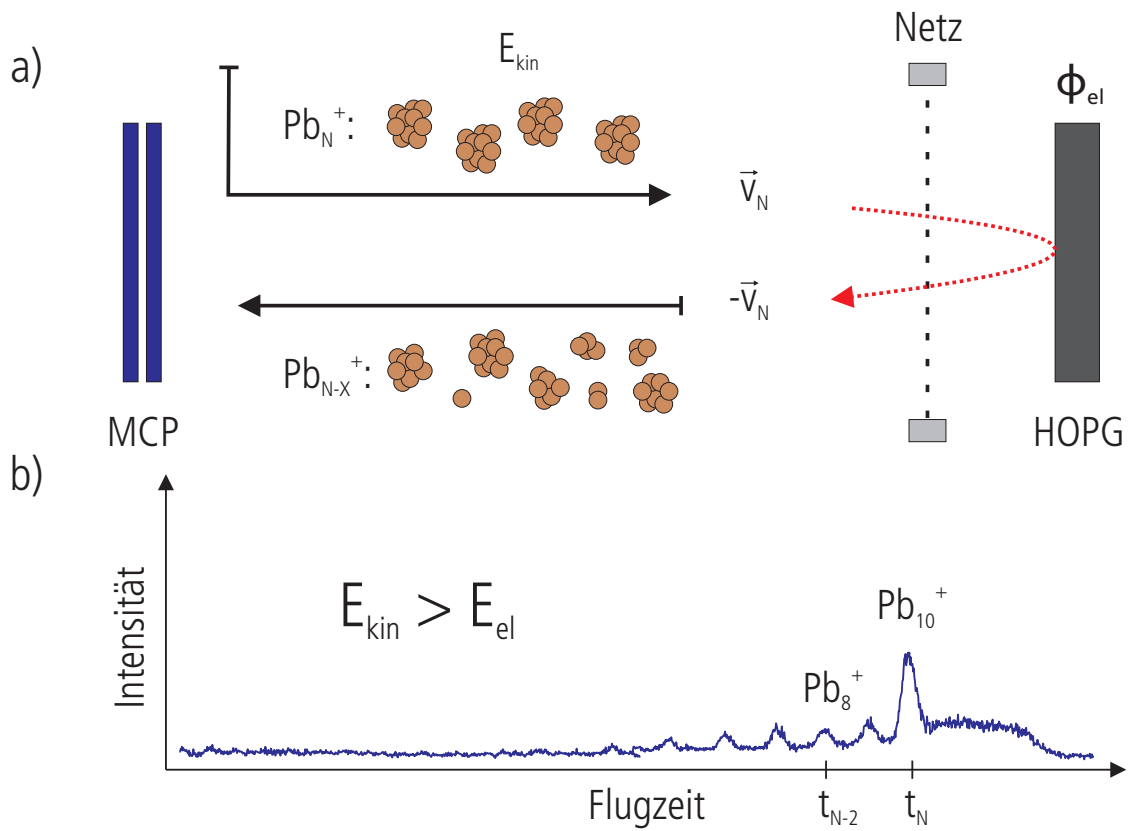


Abbildung 3.3: a) Wenn die kinetische Energie E_{kin} der Cluster größer ist als die elektrische Energie E_{el} , dringen die Cluster in das elektrische Feld zwischen der HOPG-Oberfläche und dem geerdeten Netz ein, werden abgebremst und treffen mit einer Restenergie $E_{kin}^{Rest} = E_{kin} - E_{el} = E_i$ auf die HOPG-Oberfläche. Dabei heizen sich die Cluster auf und fragmentieren. Durch das elektrische Feld werden alle erzeugten und geladenen Clusterfragmente wieder aus diesem heraus beschleunigt. b) Am MCP Detektor wird für jedes Clusterfragment ein Signal mit den Flugzeiten $t_N, t_{N-1}, t_{N-2}, \dots$ registriert. Aufgetragen ist die Intensität am Detektorausgang gegen die Flugzeiten $t_N, t_{N-1}, t_{N-2}, \dots$ bei einem realen Fragmentationsexperiment für Pb_{10}^+ -Cluster mit einer mittleren kinetischen Energie von $E_{kin} = 2375$ eV und einer elektrischen Energie von $E_{el} = 2308$ eV.

N mit der Flugzeit t_N . Die Flugzeit t_N hängt dabei im Wesentlichen nur von der Masse m_N , der kinetischen Energie E_{kin} und der Ladung q der Cluster ab.

Wenn die kinetische Energie E_{kin} der Cluster größer ist als die elektrische Energie E_{el} , treffen die Pb_{10}^+ -Cluster, wie in Abbildung 3.3 zu sehen ist, mit einer Restenergie $E_{kin}^{Rest} = E_{kin} - E_{el} = E_i$ auf die HOPG-Oberfläche. In Folge dessen kann es neben einem möglichen elastischen Stoß auch zu einem inelastischen Stoß des Clusters mit der Oberfläche kommen. Dabei wird die kinetische Restenergie E_{kin}^{Rest} auf die inneren Freiheitsgrade des Clusters, die inneren Freiheitsgrade der Oberfläche, die kinetische Energie möglicher Streuprodukte und die kinetische Energie aller gestreuten Fragmente des Clusters verteilt. Theoretische Studien^[50] haben gezeigt, dass für stark gebundene Cluster mit kleiner kinetischer Restenergie E_{kin}^{Rest} die innermolekulare Schwingungsenergie-Umverteilung (engl.: intramolecular vibrational energy redistribution, kurz: IVR) deutlich kürzer ist als die mittlere Zeit für die Dissoziation der Cluster. Dies führt dazu, dass die Cluster nicht direkt an der Oberfläche fragmentieren, sondern bis zu einer Temperatur von 10.000 K^[13] aufgeheizt werden können. Der sich daraus ergebende Fragmentationsprozess führt zur Spaltung der schwächsten Bindung im Cluster, d.h. die Cluster zerfallen in ihre energetisch stabilsten Fragmente. Für Metallcluster wie Pb_{10}^+ bedeutet dies für gewöhnlich den Verlust einzelner Atome^[50]. Für eine theoretische Beschreibung des unimolekularen Zerfalls der Cluster kann das System Cluster/Oberfläche am einfachsten mittels eines mikrokkanonischen Ensembles beschrieben werden, da die Voraussetzungen konstanten Volumens, Teilchenanzahl und Energie innerhalb der Vakuumkammer in Verbindung mit einem schnellen IVR gegeben sind.^[51–53]

Die entstanden Fragmente werden nun im selben elektrischen Feld, in welchem die Cluster zuvor abgebremst wurden, wieder beschleunigt. Da die Clusterfragmente unterschiedliche Massen besitzen, treffen sie zu unterschiedlichen Zeitpunkten auf den MCP Detektor, wo ein Signal für jedes Clusterfragment hervorgerufen wird. Die Flugzeiten $t_N, t_{N-1}, t_{N-2}, \dots$ der einzelnen Clusterfragmente hängen von der Masse m_N , der kinetischen Energie E_{kin} des Mutterclusters, der Masse des jeweiligen Clusterfragments und dem elektrischen Potential ϕ_{el} an der Graphitprobe ab.

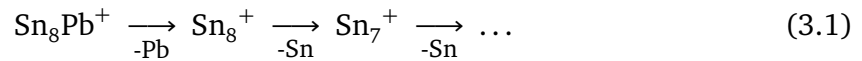
Wenngleich die mittlere Dissoziationszeit von Größe und Form der Cluster abhängt, resultieren alle im Massenspektrum beobachteten Fragmentationen aus unimolekularen Zerfällen auf einer Zeitskala, die deutlich kürzer ist als die Zeit für die Rückbeschleunigung der Fragmentationen von der Probe zum Detektor. Alle Zerfälle, die nach der Rückbeschleunigung stattfinden, sind nämlich nicht mehr von dem Signal für den nicht fragmentierten und gestreuten Muttercluster zu unterscheiden.

3.2 Experimentelle Ergebnisse

Die Oberflächen-induzierte Dissoziation (engl.: surface-induced dissociation, kurz: SID) wurde für Sn_NPb^+ und Pb_NSn^+ ($N = 6 - 11$) auf HOPG mit einer mittleren Einschlagsenergie E_i von -300 eV bis 700 eV untersucht. In Abbildung 3.4 sind exemplarisch die Fragmentationsmuster von Sn_8Pb^+ und Pb_8Sn^+ in Abhängigkeit der Einschlagsenergie aufgetragen.

Für beide Clusterspezies ist für Einschlagsenergien unterhalb von $E_i = -20.0$ eV/Atom nur das Muttersignal zu sehen. Die ersten Fragmentationsprozesse finden ab $E_i > -20.0$ eV/Atom statt, da auf Grund der Energieverteilung von 150 eV (FWHM) bereits ein Teil des Clusterpakets die Oberfläche erreicht. Für geringe Einschlagsenergien von $E_i < -5.0$ eV/Atom wird vorrangig ein schrittweiser Verlust von Blei- und Zinnatomen beobachtet, was bereits häufiger in der Literatur als unimolekularer Zerfall von Metallclustern beschrieben wurde.^[18,36,54] Eine Erhöhung der Einschlagsenergie führt zu einer Verschiebung des Fragmentationsmusters zu kleineren Fragmentgrößen, während es ab einer Einschlagsenergie von $E_i > 20.0$ eV/Atom zu keiner Änderung der Fragmentgrößenverteilung mehr kommt, sondern lediglich eine Intensitätsabnahme der verschiedenen Fragmentationen auf Grund zunehmender Implantation der Cluster eintritt. Dies führt ab einer Einschlagsenergie von $E_i > 70.0$ eV/Atom zum vollständigen Verschwinden der meisten Signale.

Vergleicht man die SID-Spektren von Sn_8Pb^+ und Pb_8Sn^+ miteinander, so ergibt sich ein unterschiedliches Bild im Fragmentationsverhalten. Sn_8Pb^+ spaltet zunächst das einzelne Bleiatom ab, gefolgt von der Fragmentation des übrig gebliebenen Sn_8^+ -Clusters in Form eines Atomverlustprozesses, wie er in der Literatur bereits beschrieben ist.^[18]



Clusterfragmente, welche das einzelne Bleiatom noch enthalten und zunächst ein Zinnatom abgespalten haben, sind hingegen nicht zu finden. In der Annahme eines mikrokanonischen unimolekularen Zerfalls bedeutet dies, dass die Dissoziationsenergie zur Abspaltung des Bleiatoms geringer ist als zur Abspaltung eines Zinnatoms, was wiederum heißt, dass die Bindungsenergie des Bleiatoms deutlich geringer ist als die Bindungsenergie eines Zinnatoms. Dies steht in Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen.^[49]

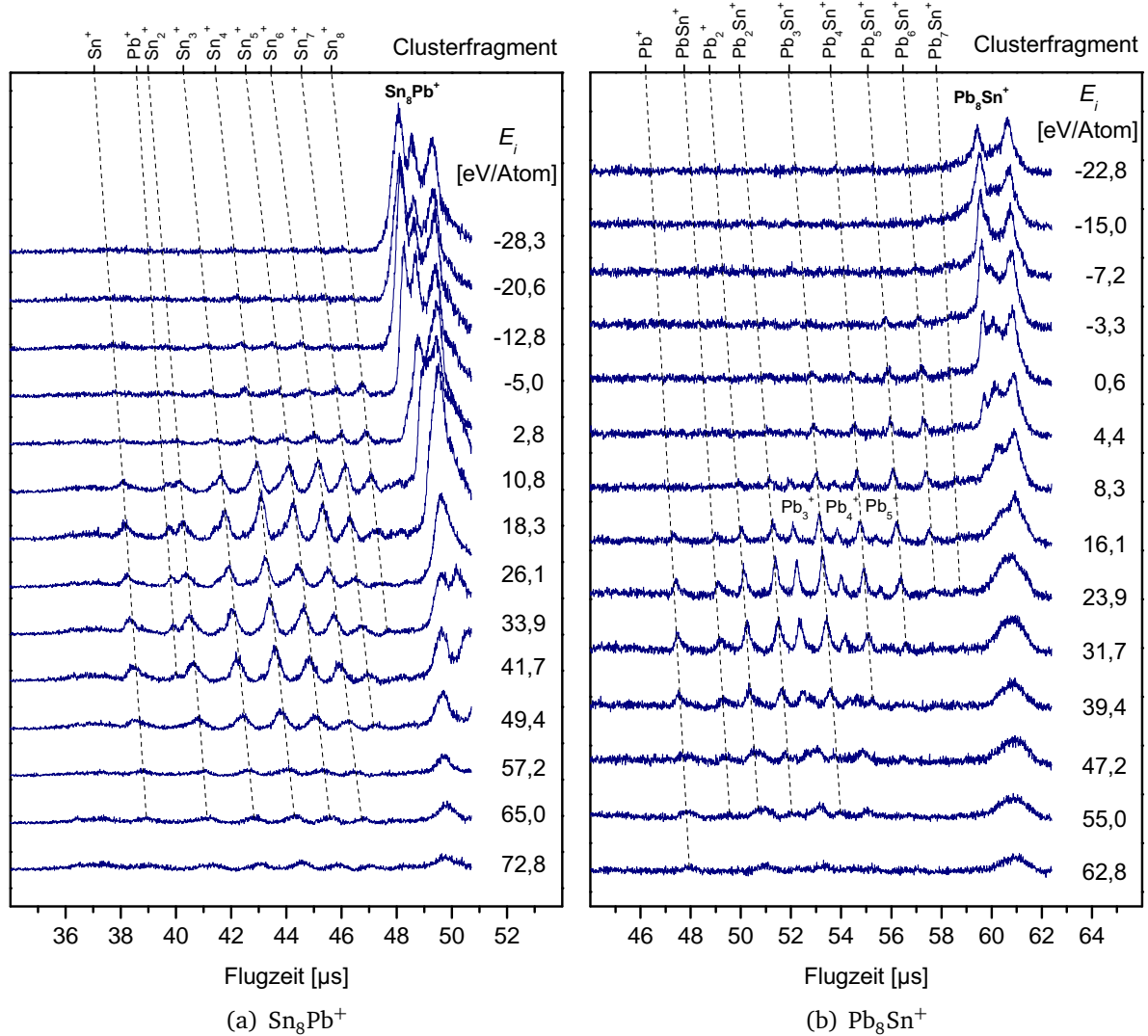
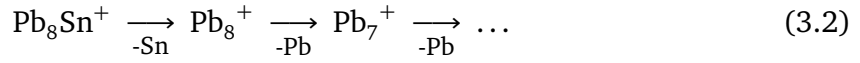
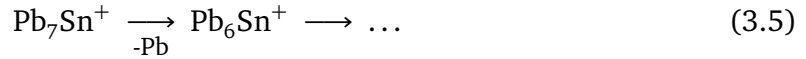
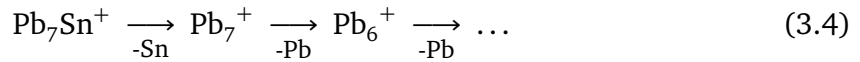


Abbildung 3.4: Die Fragmentationsmuster von Sn_8Pb^+ und Pb_8Sn^+ in Abhängigkeit der Einschlagsenergie pro Atom E_i der Cluster auf die HOPG-Oberfläche. Aufgetragen ist die Intensität der detektierten Ionen gegen deren Flugzeit. An der oberen Skala kann die Clusterfragmentgröße abgelesen werden. Für die Erhöhung der Einschlagsenergie muss das elektrische Potential ϕ_{el} an der Graphitprobe zur Abbremsung der Cluster gesenkt werden. Dies führt auch zu einer Absenkung der Rückbeschleunigungsspannung, was sich in einer Verschiebung der Signale zu längeren Flugzeiten bemerkbar macht.^[49]

Im Gegensatz dazu besteht das Fragmentationsmuster von Pb_8Sn^+ aus zwei Signalreihen. Eine Signalreihe resultiert aus dem Verlust des einzelnen Zinnatoms und der anschließenden Fragmentation des Pb_8^+ -Clusters durch die Abspaltung einzelner Bleiatome.^[36]



Die zweite Signalreihe entsteht durch die Abspaltung eines Bleiatoms und der anschließenden Fragmentation des Pb_7Sn^+ -Fragments, dessen Zerfall sich wiederum in zwei Fragmentreihen ergibt.



Unter Beachtung der Statistik der beiden Fragmentationskanäle zeigt ein Intensitätenvergleich der beiden Signalreihen, dass die Abspaltung eines Bleiatoms gegenüber dem einzelnen Zinnatom begünstigt ist, was wiederum darauf hindeutet, dass auch für Pb_NSn^+ das Abdampfen eines Bleiatoms der Fragmentationskanal mit der niedrigsten Energie ist.

In Abbildung 3.5 (a) sind die gemessenen SID-Spektren von Sn_NPb^+ mit $N = 6 - 11$ für niedrige Einschlagsenergie E_i zu sehen. Alle Cluster mit $N = 6 - 11$ zeigen dasselbe Fragmentationsverhalten wie für $N = 8$, d.h., es wird zunächst das einzelne Bleiatom abgespalten, gefolgt von einem Abdampfen einzelner Zinnatome. Das lässt darauf schließen, dass das einzelne Bleiatom in den zinnreichen Sn_NPb^+ -Clustern mit $N = 6 - 11$ deutlich schwächer gebunden ist als die Zinnatome.

Die gemessenen SID-Spektren von Pb_NSn^+ mit $N = 6 - 11$ für niedrige Einschlagsenergie E_i sind Abbildung 3.5 (b) zu entnehmen und zeigen ebenfalls alle ein recht ähnliches Fragmentationsverhalten, bei dem bevorzugt zunächst ein Bleiatom statt dem einzelnen Zinnatom abgespalten wird. Tatsächlich können bei einer niedrigen Einschlagsenergie fast keine Fragmente ohne das einzelne Zinnatom detektiert werden. Dies steht in einem starken Kontrast zu den zinnreichen Clustern, bei denen als erstes das Fremdatom abgespalten wird.

In Abbildung 3.6 sind die SID-Spektren aller untersuchten Cluster für hohe Einschlagsenergien ($E_i = 12.1 - 23.6$ eV/atom) gezeigt. Die zinnreichen Clusterspezies spalten alle zunächst das einzelne Bleiatom ab, während die bleireiche Spezies dazu tendiert, das einzelne Zinnatom zu behalten, was sich in den zwei Signalreihen von Fragmentationen

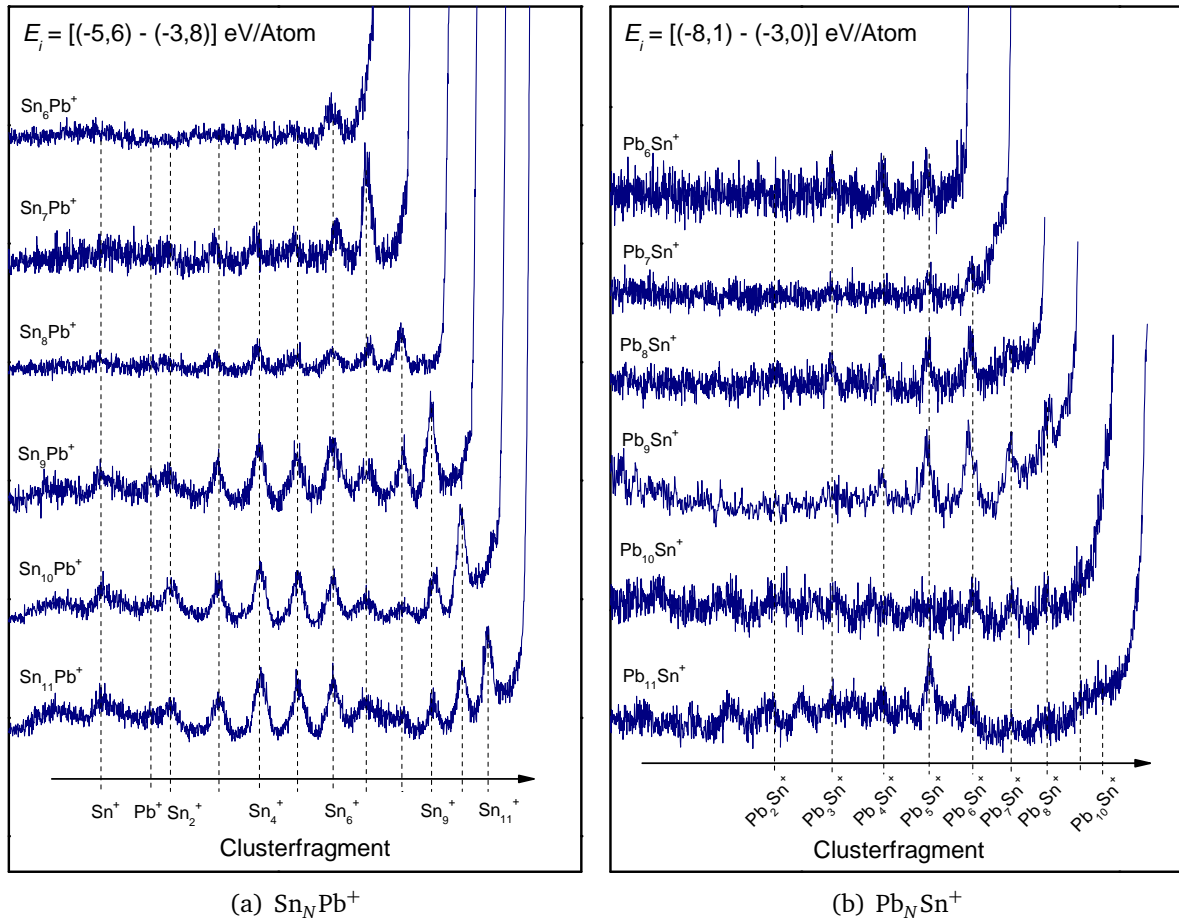


Abbildung 3.5: Gezeigt sind die gemessenen SID-Spektren von Sn_NPb^+ und Pb_NSn^+ mit $N = 6 - 11$ für niedrige Einschlagsenergien E_i .^[49]

äußert. Generell wird beobachtet, dass die Sn_NPb^+ -Cluster mit $N = 6 - 11$ sich in ihrem Fragmentationsverhalten bei hohen Einschlagsenergien nicht sonderlich unterscheiden, was vermuten lässt, dass unterschiedliche elektronische und geometrische Strukturen der verschiedenen Clustergrößen für das Fragmentationsverhalten bei hohen Einschlagsenergien keine entscheidende Rolle spielen, da in diesem Fall Mehrfachfragmentationsprozesse vorherrschen, welche größencharakteristisches Verhalten verwischen.^[55] Selbige Entwicklung wird auch für die Pb_NSn^+ -Cluster mit $N = 6 - 11$ beobachtet.

Im Gegensatz zum Fragmentationsverhalten bei hohen Einschlagsenergien ist die elektronische und geometrische Struktur der Cluster bei niedrigen Einschlagsenergien von entscheidender Bedeutung, da in diesem Fall der Fragmentationsprozess im Wesentlichen über die Fragmentationskanäle mit der niedrigsten Dissoziationsenergie verläuft.^[18,36]

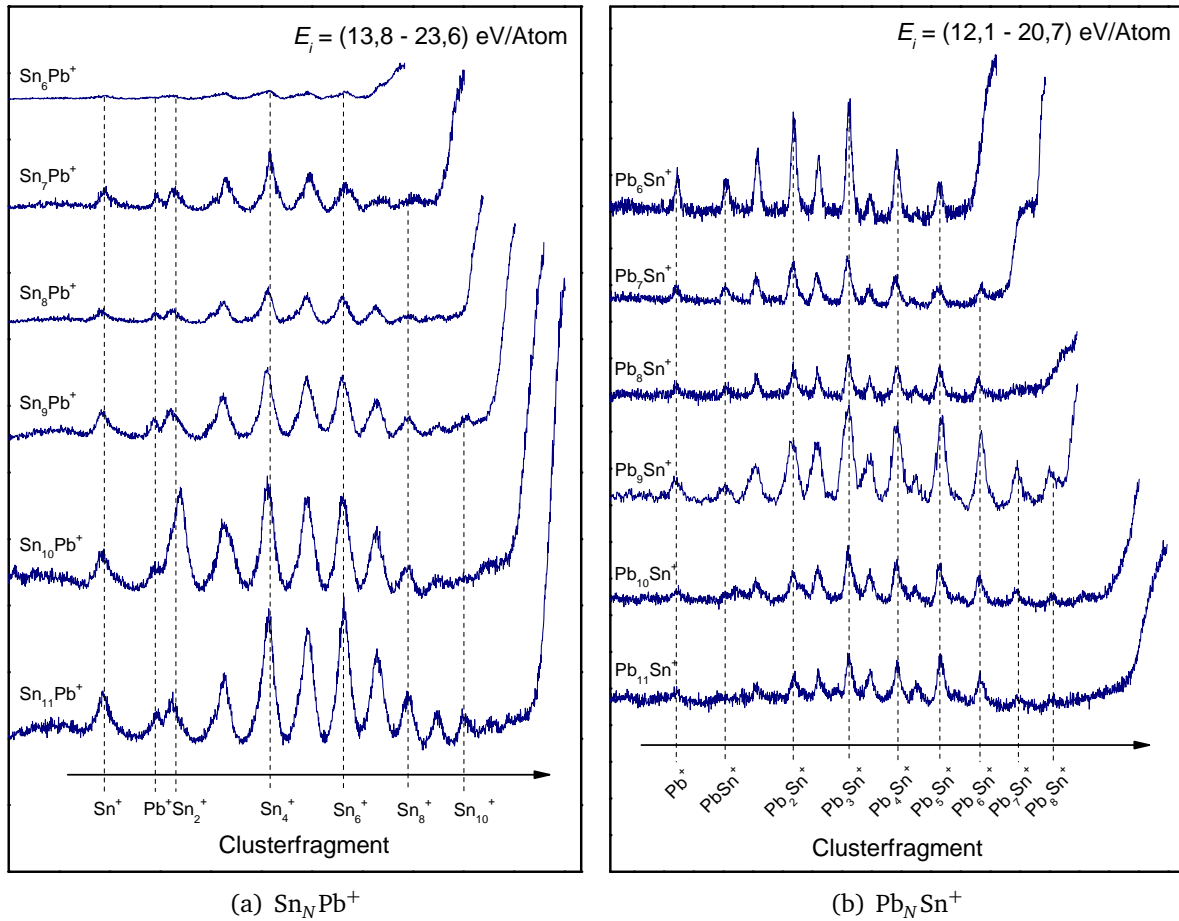


Abbildung 3.6: Gezeigt sind die gemessenen SID-Spektren von Sn_NPb^+ und Pb_NSn^+ mit $N = 6 - 11$ für hohe Einschlagsenergien E_i .^[49]

Dies wiederum erlaubt einen Vergleich der experimentellen Daten aus den niederenergetischen Fragmentationsmessungen mit quantenchemischen Rechnungen.

3.3 Vergleich mit theoretischen Rechnungen

Alle theoretischen Rechnungen wurden mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Dr. S. Barman, Dr. C. Rajesh, Dr. C. Majumder und Prof. Dr. G. P. Das durchgeführt. Die Clusterstrukturen wurde unter Verwendung von „Projector Augmented Wave“ (PAW)^[56,57] und skalar-relativistischen Pseudopotentialen, wie sie im „Vienna Simulation Package“ (VASP) *ab initio* implementiert sind, geometrieoptimiert.^[58–60] Dabei wurde die Austauschkorrelation durch das Perdew-Bruke-Ernzerhof (PBE)^[61] Funktional beschrieben. Der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung, wie er für Pb_N -

Cluster^[38] bekannt ist, wurde bei der Berechnung der Gesamtenergie berücksichtigt. Somit wurde für jeden untersuchten Pb_NSn - und Sn_NPb -Cluster eine große Anzahl von Startstrukturen unter exohedraler oder endohedraler Addition oder Substitution durch das Fremdatom generiert, um die Strukturen mit der niedrigsten Gesamtenergie^[49] zu bestimmen, welche in Abbildung 3.7 gezeigt sind.

Die Bindungsenergien pro Atom der Strukturisomere mit niedrigster Energie aller untersuchter homo- und heteronuklearer Cluster sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Dabei wird deutlich, dass sich durch den Einbau eines Bleiatoms in einem Sn_NPb -Cluster die mittlere Bindungsenergie pro Atom gegenüber der reinen Sn_{N+1} -Spezies verringert. Auf der anderen Seite sorgt die Substitution eines Bleiatoms durch ein Zinnatom für eine Erhöhung der Bindungsstärke. Aus der Abstufung der Bindungsstärken $E_B(\text{Sn-Sn}) > E_B(\text{Sn-Pb}) > E_B(\text{Pb-Pb})$ ergibt sich in logischer Konsequenz für die Strukturen niedrigster Energie der Cluster (Abbildung 3.7), dass das einzelne Bleiatom bei der zinnreichen Spezies exohedral gebunden ist, während das einzelne Zinnatom bei den bleireichen Clustern tendenziell endohedral gebunden ist.

Für die quantenchemische Abschätzung der Dissoziationsenergien wurde angenommen, dass der Fragmentationsprozess sich entlang des Zerfallsweges niedrigster Energie ohne zusätzliche Aktivierungsenergien und -entropien vollzieht. Dies ist sinnvoll, da die mikrokanonischen unimolekularen Zerfallskonstanten sehr empfindlich von der Dissoziationsenergie abhängen und somit das Fragmentationsverhalten vom Zerfallsweg der niedrigsten Energie bestimmt sein sollte.^[48] Dementsprechend wurde die Fragmentationsenergie für die Sn_NPb - und Pb_NSn -Cluster mit $N = 6 - 11$ nur mit Blick auf die Gesamtenergie der neutralen Cluster und Fragmentcluster berechnet. Innerhalb dieser

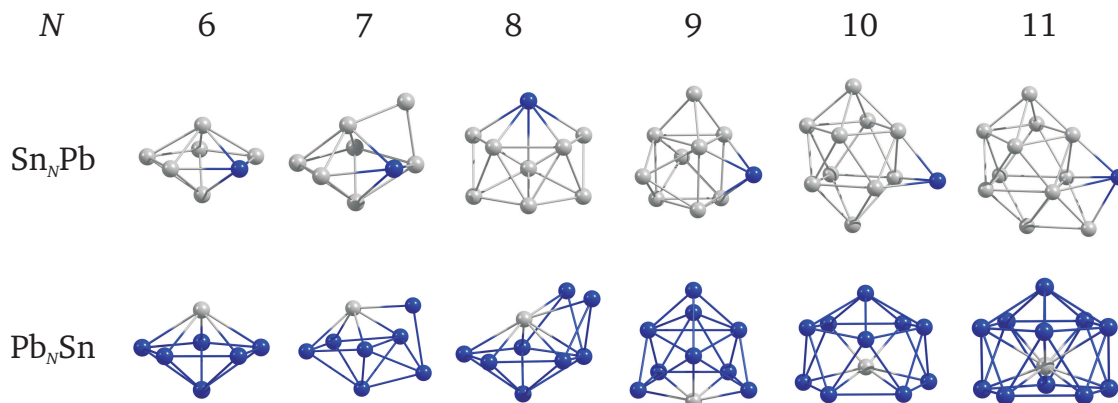


Abbildung 3.7: Strukturisomere mit der niedrigsten Gesamtenergie für Sn_NPb - und Pb_NSn -Cluster mit $N = 6 - 11$.^[49]

Näherung erwartet man für die Pb_NSn -Cluster mit $N \leq 11$ das bevorzugte Abdampfen eines Bleiatoms statt des einzelnen, endohedral gebundenen Zinnatoms, während die Sn_NPb -Cluster mit $N < 11$ dazu tendieren zuerst das einzelne, exohedral gebundene Fremdatom Blei abzuspalten. Für Sn_{11}Pb wird ein gänzlich anderes Fragmentationsverhalten erwartet, nämlich die Spaltung in zwei etwa gleich große Clusterfragmente. Demnach scheint die Abspaltung von Bleiatomen sowohl für die zinnreiche als auch für die bleireiche Clusterspezies energetisch begünstigt zu sein. Beim Vergleich zwischen Experiment und Theorie ist nun zu berücksichtigen, dass im Experiment im Gegensatz zu den theoretischen Rechnungen geladene Cluster untersucht wurden, so dass die Ionisierungsenergien der bimetallischen Cluster zu berücksichtigen ist. Die theoretisch vorhergesagten Ergebnisse sind zusammen mit den experimentellen Beobachtungen in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Wenngleich die Fragmentationskanäle lediglich für neutrale Cluster berechnet wurden, zeigen die experimentellen Ergebnisse und die theoretischen Vorhersagen für die $\text{Sn}_N\text{Pb}^{(+)}$ Cluster ($N = 6 - 11$) eine sehr gute Übereinstimmung. Für alle Clustergrößen mit Ausnahme von $N = 11$ ist der Fragmentationskanal mit der Abspaltung des einzelnen Bleiatoms derjenige mit der niedrigsten Dissoziationsenergie. Ein Blick auf die entsprechenden Strukturisomere niedrigster Energie (Abbildung 3.7) mit ihren exohedral gebundenen Bleiatom lässt dies auch erwarten. Für den Sn_{11}Pb -Cluster sagt die Theorie den Zerfall in die etwa gleich großen Bruchstücke Sn_5Pb und Sn_6 voraus; jedoch kann dieser Unterschied zwischen Theorie und Experiment unter Einbeziehung der Ionisie-

Tabelle 3.1: Berechnete Bindungsenergien pro Atom für Sn_NPb und Pb_NSn mit $N = 1 - 11$. Die angegebenen Zahlenwerte haben die Einheit [eV/Atom].^[49]

N	Sn_{N+1}	Sn_NPb	Pb_{N+1}	Pb_NSn
1	1,18	0,89	0,66	0,89
2	1,71	1,48	1,06	1,24
3	2,15	1,96	1,33	1,54
4	2,31	2,18	1,33	1,52
5	2,50	2,35	1,56	1,73
6	2,62	2,49	1,68	1,83
7	2,55	2,44	1,64	1,78
8	2,63	2,55	1,71	1,84
9	2,69	2,60	1,74	1,83
10	2,63	2,56	1,72	1,83
11	2,64	2,57	1,74	1,84

Tabelle 3.2: Vergleich der dominierenden, theoretisch vorhergesagten Fragmentationskanäle mit den experimentellen Beobachtungen für $\text{Sn}_N\text{Pb}^{(+)}$ und $\text{Pb}_N\text{Sn}^{(+)}$ mit $N = 6 - 11$.^[49]

N	Sn_NPb	Sn_NPb^+	Pb_NSn	Pb_NSn^+
	Theorie	Experiment	Theorie	Experiment
6	$\text{Sn}_6 + \text{Pb}$	$\text{Sn}_6^+ + \text{Pb}$	$\text{Pb}_5\text{Sn} + \text{Pb}$	$\text{Pb}_5\text{Sn}^+ + \text{Pb}$
7	$\text{Sn}_7 + \text{Pb}$	$\text{Sn}_7^+ + \text{Pb}$	$\text{Pb}_6\text{Sn} + \text{Pb}$	$\text{Pb}_6\text{Sn}^+ + \text{Pb}$
8	$\text{Sn}_8 + \text{Pb}$	$\text{Sn}_8^+ + \text{Pb}$	$\text{Pb}_7\text{Sn} + \text{Pb}$	$\text{Pb}_7\text{Sn}^+ + \text{Pb}$ $\text{Pb}_6\text{Sn}^+ + \text{Pb}_2$
9	$\text{Sn}_9 + \text{Pb}$	$\text{Sn}_9^+ + \text{Pb}$	$\text{Pb}_8\text{Sn} + \text{Pb}$	$\text{Pb}_8\text{Sn}^+ + \text{Pb}$
10	$\text{Sn}_{10} + \text{Pb}$	$\text{Sn}_{10}^+ + \text{Pb}$	$\text{Pb}_9\text{Sn} + \text{Pb}$	$\text{Pb}_9\text{Sn}^+ + \text{Pb}$
11	$\text{Sn}_6 + \text{Sn}_5\text{Pb}$	$\text{Sn}_{11}^+ + \text{Pb}$	$\text{Pb}_{10}\text{Sn} + \text{Pb}$	$\text{Pb}_{10}\text{Sn}^+ + \text{Pb}$ $\text{Pb}_5\text{Sn}^+ + \text{Pb}_6$

rungsenergie leicht erklärt werden. Für die neutralen Cluster beträgt die Differenz der berechneten Dissoziationsenergien für den Zerfall in Sn_5Pb und Sn_6 bzw. Sn_{11} und Pb lediglich 0,17 eV. Ist nun die jeweilige Ionisierungsenergie von Sn_6 oder Sn_5Pb im Vergleich zu Sn_{11} größer als 0,17 eV, ist die Abspaltung des einzelnen Bleiatoms für den geladenen $\text{Sn}_{11}\text{Pb}^+$ -Cluster energetisch begünstigt. Experimentell wurde gefunden, dass die Ionisierungsenergie von Sn_{11} mindestens 0,89 eV kleiner ist als die Ionisierungsenergie von Sn_6 ^[19], so dass die im Experiment beobachtete Abspaltung des einzelnen Bleiatoms vom geladenen $\text{Sn}_{11}\text{Pb}^+$ -Cluster verständlich wird.

Die SID-Spektren für geringe Einschlagsenergie zeigen für Sn_NPb^+ -Cluster mit $N > 8$ ebenfalls, dass Clusterfragmente bestehend aus 4 bis 6 Zinnatomen recht stabil sind. Dieses Fragmentationsverhalten ist jedoch in gänzlicher Übereinstimmung mit den Dissoziationsuntersuchungen an reinen Sn_N^+ -Clustern^[18] und weist darauf hin, dass auch für größere Sn_N^+ -Cluster und wahrscheinlich auch für größere Sn_NPb^+ -Cluster der Zerfall in stabile Untereinheiten gegenüber einem Atomverlustprozess energetisch begünstigt ist. Um dies zu bestätigen, sind jedoch weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen nötig.

Aus Tabelle 3.2 ist ebenfalls ersichtlich, dass auch für die Pb_NSn^+ -Cluster mit $N = 6 - 11$ die Theorie sehr gut mit dem Experiment zu einer Übereinstimmung zu bringen ist, da der Atomverlustprozess für alle untersuchten bleireichen Clusterspezies von vorrangiger Bedeutung ist, wenn auch das entsprechende erste Clusterfragment $\text{Pb}_{N-1}\text{Sn}^+$ zum Teil nur sehr schlecht in den SID-Spektren aufgelöst ist. Das Auftreten von Clusterfragmenten, bei denen das einzelne Zinnatom noch gebunden ist, erklärt sich neben der energeti-

schen Betrachtung auch wieder in Hinblick auf die Strukturisomere niedrigster Energie (Abbildung 3.7), da das einzelne Zinnatom tendenziell endohedral im Cluster gebunden ist.

Im Unterschied zur Theorie sind bei einigen Clustergrößen aber auch Fragmentationskanäle mit größerer Dissoziationsenergie im niederenergetischen SID-Spektrum recht präsent. So scheint der Cluster Pb_8Sn^+ auch bevorzugt ein Pb_2 -Dimer abzuspalten und der $\text{Pb}_{11}\text{Sn}^+$ -Cluster in etwa gleich große Bruchstücke (Pb_5Sn^+ und Pb_6) zu fragmentieren. Tatsächlich werden diese beiden Fragmentationskanäle auch von der Theorie mit den nächst niedrigsten Dissoziationsenergien berechnet. So beträgt der berechnete Unterschied der Dissoziationsenergien im Vergleich zur Abspaltung eines Bleiatoms für den Zerfall des Pb_8Sn^+ -Cluster in Pb_6Sn^+ und Pb_2 lediglich 0,11 eV und für die Bildung der Pb_5Sn^+ - und Pb_6 -Fragmente aus dem $\text{Pb}_{11}\text{Sn}^+$ -Cluster 0,39 eV. Im Gegensatz zu den zinnreichen Clustern kann dieser Sachverhalt nicht dadurch erklärt werden, dass experimentell geladene Cluster untersucht wurden. Möglicherweise ist die Diskrepanz auf den Temperaturunterschied zwischen Experiment und den quantenchemischen Rechnungen zurückzuführen. Während die Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, was auch das Auftreten höherenergetischer Strukturisomere im Clusterstrahl begünstigt, wird bei den DFT-Rechnungen von einer Temperatur von 0 K ausgegangen. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass die Differenz der Bindungsenergien lediglich die untere Grenze der Dissoziationsenergie darstellen. Auch wenn nicht ausgeschlossen werden kann, dass der Atomverlustprozess für Pb_8Sn^+ und $\text{Pb}_{11}\text{Sn}^+$ eine höhere Dissoziationsenergie benötigt als vorhergesagt, so ist unklar, warum dieser Umstand gerade diese beiden Clusterspezies betrifft.

Ein Vergleich der SID-Spektren der untersuchten bimetallischen Clusterspezies mit denen der reinen Clusterspezies der gleichen Größe^[18,36] macht deutlich, dass die Substitution eines Bleiatoms durch ein Zinnatom und umgekehrt das Fragmentationsverhalten nicht besonders stark beeinflusst. Die auffälligste Beobachtung der untersuchten bimetallischen Clusterspezies ist, dass die zinnreiche Spezies bevorzugt das einzelne, exohedral gebundene Bleiatom abspaltet. Den größten Einfluss scheint das eingebaute Fremdatom auf die Cluster $\text{Pb}_{11}\text{Sn}^+$ und $\text{Sn}_{11}\text{Pb}^+$ zu haben. Der Austausch eines Bleiatoms des homonuklearen Pb_{12}^+ -Clusters durch ein Zinnatom führt zu einer verstärkten Bildung stabiler Untereinheiten ähnlicher Größe, während der Austausch eines Zinnatoms durch ein Bleiatom beim homonuklearen Sn_{12}^+ -Cluster den Atomverlustprozess fördert. Das Fragmentationsverhalten der beiden 12-atomigen Clusterspezies wird also gerade in ihr Gegenteil verkehrt.

Theoretische Rechnungen zu den Strukturen von Sn_NPb - und Pb_NSn -Clustern mit $N = 1 - 12$ im Vergleich mit den entsprechenden reinen Clusterspezies von S. Barman *et al.* zeigen ebenfalls, dass das einzelne Dotieratom nur geringfügigen Einfluss nimmt.^[62] So unterscheiden sich die Grundzustandsstrukturen der einfach-dotierten Cluster nur in geringen Maße von den entsprechenden Grundzustandsstrukturen der jeweiligen reinen Clusterspezies. Allerdings ergibt sich durch die einfache Dotierung ein beträchtlicher Stabilitätsunterschied der legierten gegenüber den reinen Clustern. So führt die Dotierung reiner Sn_N -Cluster mit einem Bleiatom zu einer Destabilisierung der Cluster, während die Dotierung reiner Pb_N -Cluster mit einem Zinnatom zu einer Stabilisierung der Cluster führt. Dies äußert sich auch in der relativen Lage des Dotieratoms im Cluster, da bleireiche Cluster tendenziell endohedrale Strukturen ausbilden, so dass das einzelne Zinnatom möglichst viele Bindungen ausbilden kann, um den Stabilitätsgewinn zu maximieren, während die zinnreichen Cluster im Gegensatz dazu exohedrale Strukturen ausbilden, um den Stabilitätsverlust zu minimieren. Diese Stabilitätsmaximierung in Abhängigkeit der Zusammensetzung hat wiederum, wie sich im Experiment zeigte, erheblichen Einfluss auf das Fragmentationsmuster der legierten Cluster. Abschließend lässt sich sagen, dass die Oberflächen-induzierte Dissoziation in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen eine gute Methode zur strukturellen Aufklärung isolierter Cluster darstellt.

4 Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren an geträgerten Fe_N-Clustern

Seit ihrer Entdeckung 1991 im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durch Iijima *et al.* ^[63] weckten Kohlenstoffnanoröhren (engl.: carbon nanotubes, kurz: CNTs) ein immer größer werdendes Interesse, sowohl bei der anwendungsorientierten als auch in der Grundlagenforschung. CNTs können als zylinderförmige, aufgerollte Graphitschichten beschrieben werden. Dabei ergeben sich insbesondere für einwandige CNTs (engl.: single-walled carbon nanotubes, kurz: SWNTs) aus ihrer „eindimensionalen“ Struktur interessante Eigenschaften. So sind SWNTs beispielsweise 100 mal härter als Stahl bei nur 1/6 des entsprechenden Gewichts und weisen eine um drei Größenordnungen höhere Strombelastbarkeit auf als gewöhnliche Metalle wie Kupfer. ^[64–66]

Die drei gängigen Methoden zur Synthese von CNTs sind die Lichtbogenentladung ^[67,68], die Laserverdampfung ^[69] und die katalytische „Chemical Vapor Deposition“ (CVD) ^[70]. Dabei scheint die CVD-Methode am interessantesten zu sein, da sie es ermöglicht, die CNTs sehr lang, durchmesserkontrolliert, in gerader Form und in großen Mengen zu produzieren. ^[71] Insbesondere Übergangsmetallcluster aus Eisen, Nickel oder Cobalt werden häufig als Katalysator für die Synthese von CNTs mittels CVD verwendet. Dabei wird für gewöhnlich das entsprechende Übergangsmetall als dünner Film auf einen Al@SiO_x-Wafer, welcher zuvor mit einer 10 nm dicken Schicht Aluminium versehen wurde, aufgedampft. Bei Synthesetemperaturen von (800-1500) K bildet die aufgedampfte Eischicht größere Cluster aus, welche das CNT-Wachstum katalysieren. Die Größe der Cluster bestimmt neben der Temperatur und dem Druck den Durchmesser und die Qualität der CNTs und kann durch Variation der Schichtdicke des Eisenfilms verändert werden.

Zur Untersuchung der synthetisierten CNTs hat sich die Transmissionselektronenmikroskopie als hervorragendes Werkzeug herausgestellt. ^[72,73] So kann man durch das Abbilden der Enden der CNTs etwas über den Wachstumsmechanismus lernen. ^[74] Dabei hat sich für das CVD-Wachstum von SWNTs aus einer Methankohlenstoffquelle gezeigt, dass sich durch Keimbildung zunächst eine Kappe über dem Katalysatorpartikel bildet, gefolgt vom Wachstum der SWNTs durch Einfügen weiterer Kohlenstoffatome von der Ka-

talysatoroberfläche. Dementsprechend sind die SWNTs auch an den Katalysatorpartikeln und damit an der Substratoberfläche verankert.^[70,74–77] Daraus erklärt sich auch, wie sich im CVD-Verfahren durch den Katalysatorpartikeldurchmesser der Durchmesser der CNTs regulieren lässt.

Die direkte Kontrolle des Durchmessers der einzelnen CNTs ist nach wie vor eine der größten Herausforderung in der CNT-Forschung, da dieser einen entscheidenden Einfluss auf die physischen und elektrischen Eigenschaften nimmt. Die Verwendung von massen- bzw. größenselektierten Metallclustern als Katalysatorpartikel, deponiert mit geringer Bedeckung auf einer entsprechenden Substratoberfläche, stellt einen interessanten alternativen Weg zur Synthese größenselektierter CNTs dar. Des Weiteren ermöglicht es das Ausloten der unteren Grenze der Katalysatorpartikelgröße und der damit verbundenen CNT-Größe. Der kleinste Röhrendurchmesser, der bislang realisiert wurde, beträgt 0,4 nm, jedoch eingebettet in eine doppelwandige CNT^[78,79] oder innerhalb eines porösen Zeolith AlPO₄-5 Einkristalls^[80]. Schäffel *et al.*^[81] ist es durch die Deponierung von isolierten Fe_N-Clustern mit einer Größe von 3-10 nm auf einem Si-Wafer bzw. auf einem C_{lacy}@Cu-TEM-Grid und anschließendem CNT-Wachstum mittels CVD gelungen, ein- und zweiwandige CNTs wachsen zu lassen, deren Röhrendurchmesser sehr gut mit der Katalysatorpartikelgröße korrelieren. Die entsprechende Synthese isolierter CNTs mit einem Röhrendurchmesser im Subnanometerbereich blieb bislang allerdings aus. Die folgend beschriebenen Untersuchungen, welche in enger Zusammenarbeit mit Dr. Ravi Joshi, Dr. Jörg Engstler und Prof. Dr. Jörg Schneider entstanden und teilweise im „Beilstein Journal of Nanotechnology“^[82] veröffentlicht sind, versuchen genau diesem Ziel einen Schritt näher zu kommen.

4.1 Probenpräparation

Zunächst werden Fe_N-Cluster, wie es in Kapitel 2.2 beschrieben ist, auf der Probenoberfläche (Substratoberfläche) mit einem variablen Bedeckungsgrad von $\Theta = 0,001 - 0,03$ und einer mittleren Einschlagsenergie von $E_i = 2550 \pm 150$ eV deponiert, was zur Implantation der Cluster in die Oberfläche führt.^[83] Als Substrat können wahlweise SiO_x-Wafer, Al@SiO_x-Wafer (mit einer Aluminiumschichtdicke von 10 nm), C_{lacy}@Cu-TEM-Grids, SiO_x-TEM-Grids oder Al@SiO_x-TEM-Grids verwendet werden.

Nach der Deponierung der Fe_N-Cluster wird das entsprechende Substrat aus der Vakuumkammer ausgeschleust und ohne Schutzgas in die CVD-Kammer der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Jörg Schneider überführt. Die dabei mögliche Oxidation der Fe_N-Cluster ist unproble-

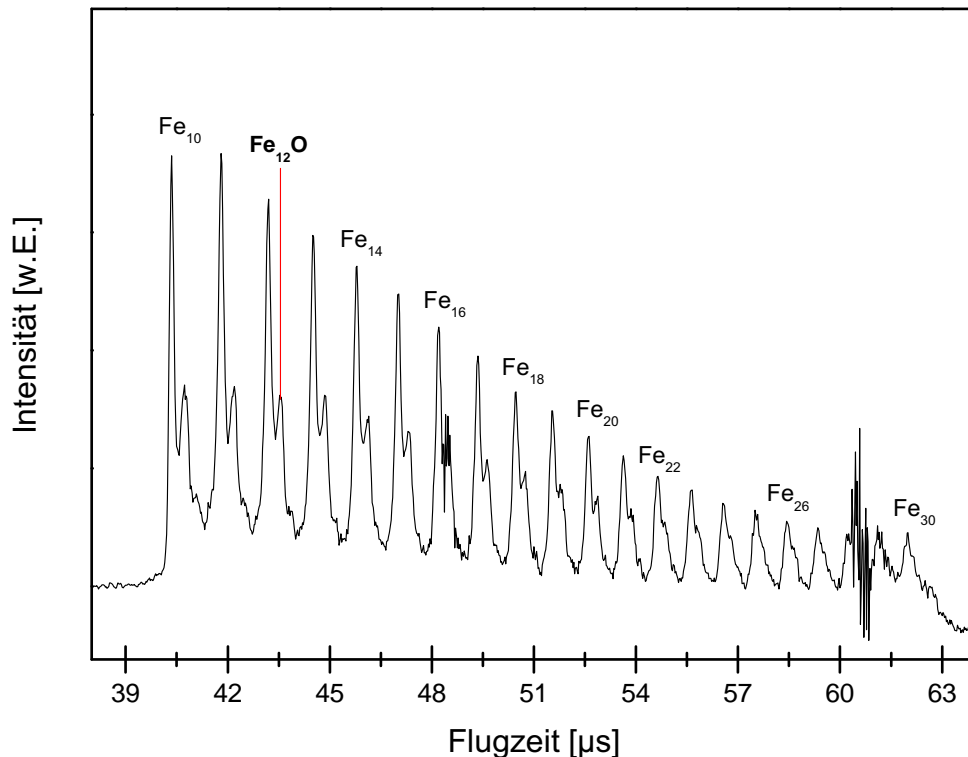


Abbildung 4.1: Massenspektrum deponierter Fe_{10-30}^+ -Cluster. Neben den reinen Fe_N -Clustern werden immer auch Fe_NO_x -Cluster deponiert. Das Störsignal bei etwa $61 \mu\text{s}$ wird durch das Ausschalten des elektrostatischen Spiegels während der Massenselektion hervorgerufen. ^[82]

matisch, da zum einen während der Deponierung der Cluster immer auch Fe_NO_x -Cluster deponiert werden, wie aus dem Massenspektrum deponierter Fe_{10-30}^+ -Cluster in Abbildung 4.1 hervorgeht, und zum anderen die Oxide während des CVD-Prozesses wieder reduziert werden. Innerhalb der CVD-Kammer wird die Probe zur Synthese der CNTs mittels wasserunterstütztem CVD-Wachstum mit Ethylen als Kohlenstoffquelle ^[84,85] folgender Prozedur unterzogen: Bei einer Temperatur von 750°C wird ein Ethylengasstrom (100 sccm) durch die CVD-Kammer geleitet. Parallel werden durch ein Trägergas, welches durch einen Wassersprudler geleitet wird, geringe Mengen Wasserdampf zugegeben. Die Menge an eingebrachtem Wasserdampf wird mittels eines käuflich erworbenen Wasserdampfsensors (Mitchel Instruments) bestimmt, während der Ethylengasstrom über einen gewöhnlichen Massendurchflussregler von MKS Instruments (München) reguliert wird.

Die Synthese der CNTs durch CVD und die anschließenden REM- und TEM-Untersuchungen (REM = Rasterelektronenmikroskopie, TEM = Transmissionselektronenmikroskopie) wurden allesamt von Dr. Ravi Joshi und Dr. Jörg Engstler durchgeführt.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

Für die schrittweise Umstellung der Substratpräparationsmethode von der Aufbringung dünner Eisenfilme auf die Implantation weniger Clustergrößen im Subnanometerbereich mit einem Bedeckungsgrad im Prozentbereich einer Monolage wurde zunächst ein Al@SiO_x -Wafer mit einer etwa 1,0 nm dicken Fe-Schicht bedampft. Dazu wurde die Probe einfach direkt in den Clusterstrahl in Kammer 5 (vgl. Abbildung 2.1) positioniert. Die Regulierung der Schichtdicke erfolgte dabei über eine Quarzmikrowaage (Schichtdickenmonitor). Nachdem REM-Aufnahmen ein CNT-Wachstum belegten, wurde die Schichtdicke auf 0,5 nm und 0,1 nm reduziert, weiterhin unter erfolgreicher Synthese von CNTs, so dass auf die Deponierung von geladenen und massenselektierten Fe_{10-30}^+ -Clustern mit einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 0,01 - 0,03$ umgestellt wurde.

Weitere Untersuchungen ergaben, dass CNTs nach der Deponierung von Fe_{10-30}^+ -Clustern auf SiO_x -Wafers, Al@SiO_x -Wafers, $\text{C}_{\text{lacy}}@\text{Cu}$ -TEM-Grids, SiO_x -TEM-Grids oder Al@SiO_x -TEM-Grids erfolgreich synthetisiert werden können (siehe REM-Aufnahme in Abbildung 4.2). Aus der Literatur ist bekannt, dass bereits allein das Generieren von Defekten auf einer SiO_x -Wafer-Oberfläche mittels eines Diamantschneiders ausreicht, um CNTs wachsen zu lassen. Nach der Deponierung von Pt_{10-30}^+ -Clustern, blieb ein CNT-Wachstum jedoch aus, was belegt, dass die Wahl der Clusterspezies von entscheidender Bedeutung ist.

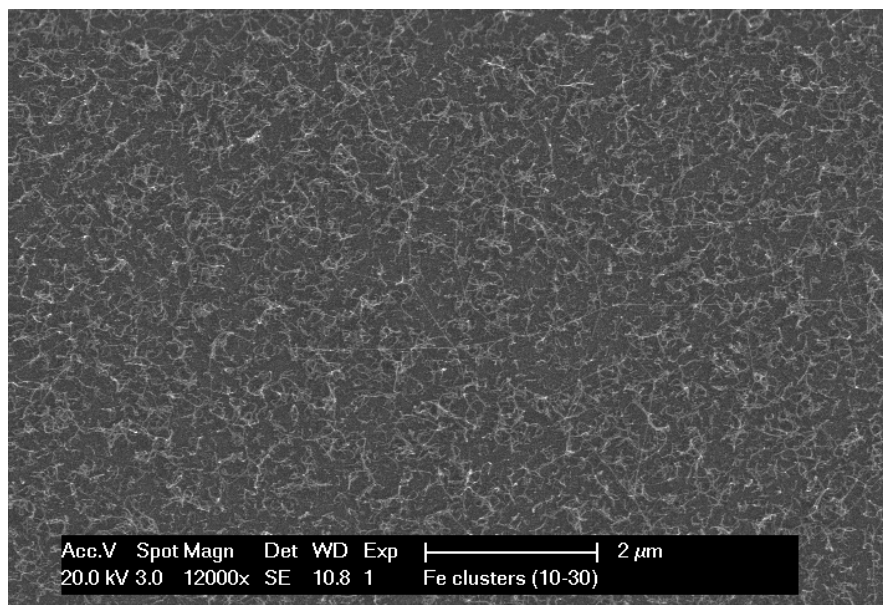


Abbildung 4.2: REM-Aufnahme gewachsener Kohlenstoffnanoröhren nach der Deponierung von Fe_{10-30}^+ -Clustern auf einem SiO_x -Wafer.

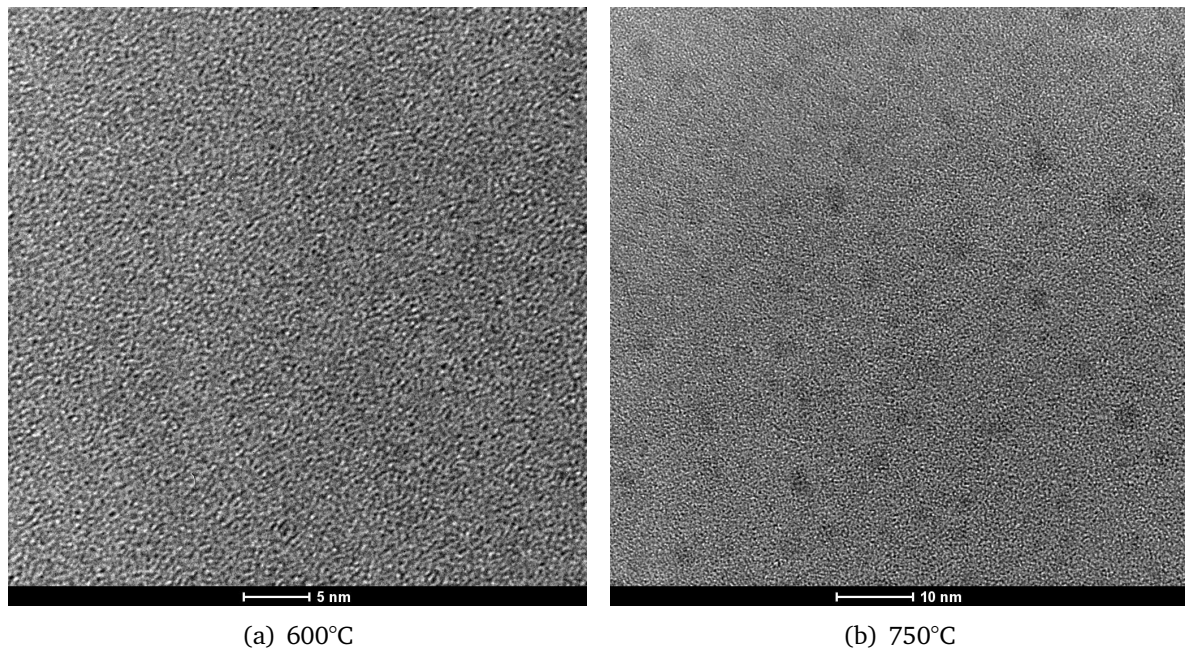


Abbildung 4.3: Gezeigt sind die TEM-Aufnahmen von einem Al@SiO_x -TEM-Grid, auf welchem Fe_{10-30}^+ -Cluster mit einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 0,01 - 0,03$ deponiert sind, nach einer 10-minütigen Heizperiode bei 600°C (a) und einer weiteren 10-minütigen Heizperiode bei einer Temperatur von 750°C (b).^[82]

Aus den REM- und TEM-Aufnahmen aller untersuchten Proben geht weiterhin hervor, dass es während der Synthese der CNTs bei 750°C unabhängig vom Substrat zur Agglomeration der Cluster kommt, wenngleich die Al@SiO_x -Wafer und Al@SiO_x -TEM-Grids, welche vor der Deponierung der Cluster mit einer 10 nm dicken Schicht Aluminium versehen wurden, die Agglomeration deutlich einschränken sollten, da zwischen dem Aluminium und den Eisenpartikeln starke Wechselwirkungen^[84] vorhanden sind und die Oxidation an der Oberfläche des Aluminiums ebenfalls zu einer Stabilisierung der Cluster führen sollte.^[85] Da die Agglomeration die gezielte Synthese von Kohlenstoffnanoröhren mit definiertem Durchmesser unmöglich macht, wurde in Abhängigkeit von der Temperatur das Agglomerationsverhalten der Cluster untersucht.

Die Untersuchungen ergaben, dass die thermische Behandlung für etwa 10 Minuten bis zu einer Temperatur von 600°C nach der Deponierung von Fe_{10-30}^+ -Clustern auf einem Al@SiO_x -TEM-Grid mit einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 0,01 - 0,03$ nicht zur Agglomeration der Cluster führt, wie aus der TEM-Aufnahme in Abbildung 4.3 (a) hervorgeht. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Fe_N -Cluster mit $N = 10 - 30$ bzw. mit einem Partikeldurchmesser von 0,6 – 0,9 nm und bei einem Bedeckungsgrad von unter 3% einer

Monolage auch von einem HR-TEM (High Resolution - TEM) nicht aufgelöst werden können. Währenddessen führt die weitere thermische Behandlung für etwa 10 Minuten bei einer Temperatur von 750°C, was der typischen Wachstumstemperatur der CNTs innerhalb der CVD-Kammer entspricht, bereits eindeutig zur Agglomeration der Cluster, wie in Abbildung 4.3 (b) zu erkennen ist. Dieser schnelle Agglomerisationsprozess bei einer Temperatur von 750°C kann durch zwei Mechanismen erfolgen. Zum einen durch die sogenannte Ostwald Reifung^[86], bei der größere Partikel auf Grund der Auflösung kleinerer wachsen, und zum anderen durch einen diffusionskontrollierten Prozess, bei dem sich einzelne Cluster zusammenlagern, wie es beispielsweise auch von Yin *et al.*^[83] für massenselektierte Au_N-Cluster deponiert auf Graphit ab einer Temperatur von über 600°C gefunden wurde.

Geht man davon aus, dass die Mobilität der Cluster auf der Oberfläche bei einer Temperatur von 750°C nicht mehr kinetisch gehemmt ist, lässt sich die zu erwartende Größe der agglomerierten Cluster auf der Basis eines thermodynamischen Modells^[87] für die Clusterbildung in einer Gasphase, so dass Cluster-Substrat-Wechselwirkungen unberücksichtigt bleiben, abschätzen. Dieses Modell soll im Folgendem zunächst näher beschrieben werden.

Die partielle freie Enthalpie g_i (= chemisches Potential) der Cluster in der Gasphase hängt von der Clustergröße n_i und der Bindungsenergie pro Atom, welche in etwa der Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H$ eines Atoms aus einer Flüssigkeit entspricht, ab. Die Freisetzung dieser Verdampfungsenthalpie bei der Anbindung eines weiteren Atoms an einen Cluster begünstigt das Clusterwachstum bzw. die Vergrößerung des Volumens des Clusters. Für die Volumenvergrößerung muss jedoch gleichzeitig auf Grund der Oberflächenspannung γ auch Arbeit geleistet werden, um die Oberfläche des Clusters zu vergrößern. Daraus ergeben sich zwei gegenläufige Terme für die Beschreibung von g_i . Thermodynamisch hängt die Oberflächenspannung mit der freien Enthalpie über die Oberfläche des Clusters zusammen, so dass sich unter Annahme einer kugelförmigen Struktur des Clusters mit dem Radius r_i Gleichung 4.1 ergibt:

$$g_i = -n_i \Delta_v H + 4\pi r_i^2 \gamma \quad (4.1)$$

Um die Clusterbildung in der Gasphase beschreiben zu können, wird die Gasphase zunächst in Plätze eingeteilt, welche in ihrer Anzahl N_p begrenzt sind und durch N_{Fe} Eisnatome jeweils einfach besetzt werden können. Im Falle einer kondensierten Flüssigkeit wären alle Plätze besetzt, und es würde $N_p = N_{Fe}$ gelten. Für die Gasphase ist $N_p \gg N_{Fe}$,

so dass überwiegend unbesetzte Plätze N_p^0 vorliegen. Zur Clusterbildung innerhalb der Gasphase kommt es nun, indem benachbarte Plätze von Eisenatomen besetzt werden. Der Parameter N_i entspricht dabei der Anzahl an gebildeten Clustern mit derselben Anzahl an Atomen n_i . Da die Anzahl an Atomen und Plätzen in der Gasphase konstant sein soll, gelten folgende Erhaltungssätze:

$$N_p - N_{Fe} - N_p^0 = 0 \quad (4.2)$$

$$N_{Fe} - \sum_i N_i n_i = 0 \quad (4.3)$$

Da das System im chemischen Gleichgewicht betrachtet wird, muss die freie Enthalpie G des Gesamtsystems für die Berechnung der Clustergrößenverteilung der gebildeten Cluster minimiert werden. Sie setzt sich zum einen aus der Summation der partiellen freien Enthalpien g_i der einzelnen Clustergrößen zusammen und zum anderen aus einem entropischen Term, welcher die möglichen Anordnungen der Eisenatome auf die Plätze in der Gasphase durch die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W berücksichtigt.

$$G = \sum_i N_i g_i - kT \cdot \ln W \quad (4.4)$$

Die Anzahl möglicher Anordnungen von N_p unterscheidbaren Plätzen berechnet sich prinzipiell durch $N_p!$. Diese Anzahl wird durch das Vorhandensein ununterscheidbarer und damit austauschbarer Plätze in Form von freien Plätzen und besetzten Plätzen einer bestimmten Clustergröße durch Division durch $N_p^0! = (N_p - N_{Fe})!$ und $\prod_i (N_i n_i)!$ verringert. Da es weiterhin keine Rolle spielen soll, wie die durch einen Cluster besetzten Plätze angeordnet sind, verringert sich die Anzahl möglicher Anordnungen nochmals durch die Division mit $(n_i!)^{N_i}$. Damit ergibt sich W zu:

$$W = \frac{N_p!}{(N_p - N_{Fe})! \prod_i (N_i n_i)! (n_i!)^{N_i}} \quad (4.5)$$

Bei der Minimierung der freien Enthalpie G müssen die Erhaltungssätze 4.2 und 4.3 berücksichtigt werden. Dies gelingt durch die Einbindung der beiden Lagrange-Multiplikatoren λ_p und λ_{Fe} und der Generierung einer neuen zu minimierenden Funktion Φ .

$$\begin{aligned}\Phi = \sum_i N_i g_i - kT \cdot \ln \left[\frac{N_p!}{(N_p - N_{Fe})! \prod_i (N_i n_i)! (n_i!)^{N_i}} \right] \\ + \lambda_p (N_p - N_{Fe} - N_p^0) + \lambda_{Fe} \left(N_{Fe} - \sum_i N_i n_i \right)\end{aligned}\quad (4.6)$$

Die vorkommenden Fakultäten lassen sich mit Hilfe der Stirling-Formel $n! \approx n \ln(n) - n$ ausdrücken, was die Ableitung von Φ entscheidend vereinfacht.

$$\begin{aligned}\Phi = \sum_i N_i g_i - kT \cdot \ln \left[N_p \ln(N_p) - N_p - (N_p - N_{Fe}) \ln(N_p - N_{Fe}) + (N_p - N_{Fe}) \right. \\ \left. - \sum_i (N_i n_i) \ln(N_i n_i) + \sum_i (N_i n_i) - \sum_i (N_i n_i) \ln(n_i) + \sum_i (N_i n_i) \right] \\ + \lambda_p (N_p - N_{Fe} - N_p^0) + \lambda_{Fe} \left(N_{Fe} - \sum_i N_i n_i \right)\end{aligned}\quad (4.7)$$

Für die Bestimmung der Lagrange-Multiplikatoren und der Verteilungsfunktion erfolgen nun drei partielle Ableitungen von Φ nach N_p , N_{Fe} und N_i , welche im chemischen Gleichgewicht verschwinden müssen.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_p} = -kT \cdot [\ln(N_p) - \ln(N_p - N_{Fe})] + \lambda_p = 0 \quad (4.8)$$

$$\implies \lambda_p = kT \cdot [\ln(N_p) - \ln(N_p - N_{Fe})]$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_{Fe}} = -kT \cdot [\ln(N_p - N_{Fe})] + \lambda_{Fe} - \lambda_p = \mu_{Fe} \quad (4.9)$$

$$\implies \lambda_{Fe} = \mu_{Fe} + \lambda_p + kT \cdot [\ln(N_p - N_{Fe})] = \mu_{Fe} + kT \cdot \ln(N_p)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} &= g_i - kT \cdot [n_i - \ln(N_i n_i)^{n_i} - \ln(n_i)^{n_i}] - \lambda_{Fe} n_i \\
 &= \frac{g_i}{n_i} - kT \cdot [1 - \ln(N_i n_i) - \ln(n_i)] - \lambda_{Fe} = 0 \\
 \Rightarrow \quad &\frac{g_i/n_i - \mu_{Fe}}{kT} - 1 = \ln\left(\frac{N_p}{N_i n_i^2}\right)
 \end{aligned} \tag{4.10}$$

Unter Verwendung der Bestimmungsgleichungen 4.8 und 4.9 für die Lagrange-Multiplikatoren ergibt sich mit Hilfe von Gleichung 4.1 durch Auflösen von Gleichung 4.10 nach N_i die gesuchte Clustergrößenverteilungsfunktion:

$$N_i = \frac{N_p}{n_i^2} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_v H - 4\pi r_i^2 \gamma / n_i + \mu_{Fe}}{kT} + 1\right) \tag{4.11}$$

Unter der Annahme, dass bei einer Temperatur von 750°C innerhalb der Cluster innen-zentrierte Einheitszellen mit einem Einheitszellenvolumen von a^3 vorliegen (a = Gitterparameter), kann die Anzahl an Atomen n_i innerhalb eines Clusters mit dem Radius r_i durch folgende Gleichung berechnet werden:

$$n_i = \frac{8\pi r_i^3}{3a^3} \tag{4.12}$$

Durch Verwendung von Gleichung 4.12 und die Einführung der beiden Parameter A und b lässt sich die Clustergrößenverteilungsfunktion 4.11 auf folgende einfache Form bringen:

$$\begin{aligned}
 N_i &= \frac{A}{r_i^6} \exp\left(-\frac{b}{r_i}\right) \\
 A &= \frac{9N_p a^6}{64\pi^2} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_v H + \mu_{Fe}}{kT} + 1\right) \quad b = \frac{3a^3 \gamma}{2kT}
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

Wie sich mathematisch leicht zeigen lässt, liegt das Maximum der Verteilung bei $r_{i,max} = \frac{b}{6}$. Der Erwartungswert $\langle r \rangle$ und die Varianz σ^2 bzw. die Standardabweichung σ lassen sich durch Lösen folgender Integrale berechnen:

$$\langle r \rangle = \frac{\int_0^{\infty} r \frac{A}{r^6} \exp\left(-\frac{b}{r}\right) dr}{\int_0^{\infty} \frac{A}{r^6} \exp\left(-\frac{b}{r}\right) dr} = \frac{\frac{6A}{b^4}}{\frac{24A}{b^5}} = \frac{b}{4} \quad (4.14)$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} r^2 \frac{A}{r^6} \exp\left(-\frac{b}{r}\right) dr}{\int_0^{\infty} \frac{A}{r^6} \exp\left(-\frac{b}{r}\right) dr} = \frac{\frac{2A}{b^3}}{\frac{24A}{b^5}} = \frac{b^2}{12} \quad (4.15)$$

$$\sigma^2 = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2 = \frac{b^2}{12} - \frac{b^2}{16} = \frac{b^2}{48} \quad (4.16)$$

$$\sigma = \frac{b}{\sqrt{48}} \quad (4.17)$$

Damit wird deutlich, dass neben $r_{i,max}$ auch $\langle r \rangle$, σ^2 und σ nur vom Parameter b abhängen. Mit einem Einheitszellenvolumen von $23,541 \text{ \AA}^3$ und einer Oberflächenspannung von $2,41 \text{ J/m}^2$ für Eisen^[88], ergibt sich bei einer Temperatur von 750°C ein durchschnittlicher Partikelradius von $\langle r \rangle = 1,5 \text{ nm}$ mit einer Standardabweichung von $\sigma = 0,87 \text{ nm}$, was in guter Übereinstimmung mit den gefunden Partikelgrößen der TEM-Aufnahme (Abbildung 4.3 (b)) ist.

$$b = \frac{3a^3\gamma}{2kT} = \frac{3 \cdot 23,541 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3 \cdot 2,41 \text{ J/m}^2}{2 \cdot 1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 1023 \text{ K}} = 6,0 \text{ nm} \quad (4.18)$$

Zur Verifizierung wurden auf der TEM-Aufnahme 134 Cluster vermessen und ihre jeweilige Anzahl in Intervallen von $0,1 \text{ nm}$ gegen den Clusterradius aufgetragen (Abbildung 4.4). Die Kurvenanpassung der Verteilungsfunktion aus Gleichung 4.13 ergibt einen b -Wert von $(6,6 \pm 0,7) \text{ nm}$ und damit einen durchschnittlichen Partikelradius von $\langle r \rangle = (1,7 \pm 0,2) \text{ nm}$ mit einer Standardabweichung von $\sigma = (0,95 \pm 0,10) \text{ nm}$. Wenn-

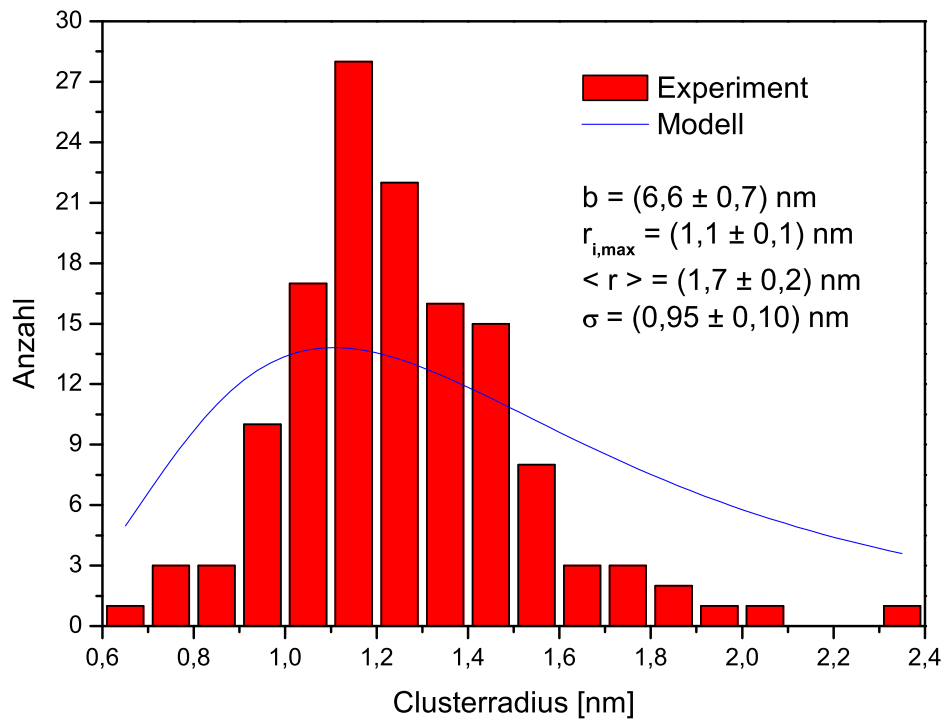


Abbildung 4.4: Aufgetragen ist die jeweilige Anzahl N_i der Cluster mit dem Radius r_i für die 134 vermessenen Eisenpartikel aus der TEM-Aufnahme bei 750°C (Abbildung 4.3b). Die blaue Kurve stellt die angepasste Verteilungsfunktion nach Gleichung 4.13 dar.

gleich die experimentell gefundene Clustergrößenverteilung auf den ersten Blick nicht besonders gut durch das thermodynamische Modell beschrieben wird, so stimmen die erwarteten Werte für b , $r_{i,\max}$, $\langle r \rangle$, σ^2 und σ sehr gut mit dem Experiment überein. Ein übersichtlicher Vergleich der entsprechenden Größen ist in Tabelle 4.1 gezeigt. Wie aus Abbildung 4.4 hervorgeht, ist die tatsächliche Clusterradienverteilung schmaler als es das

Tabelle 4.1: Vergleich der nach dem thermodynamischen Modell erwarteten Werte mit dem Experiment.

Größe	Modell	Experiment
b	6,0 nm	$(6,6 \pm 0,7) \text{ nm}$
$r_{i,\max}$	1,0 nm	$(1,1 \pm 0,1) \text{ nm}$
$\langle r \rangle$	1,5 nm	$(1,7 \pm 0,2) \text{ nm}$
σ^2	0,75 nm ²	$(0,91 \pm 0,01) \text{ nm}^2$
σ	0,87 nm	$(0,95 \pm 0,10) \text{ nm}$

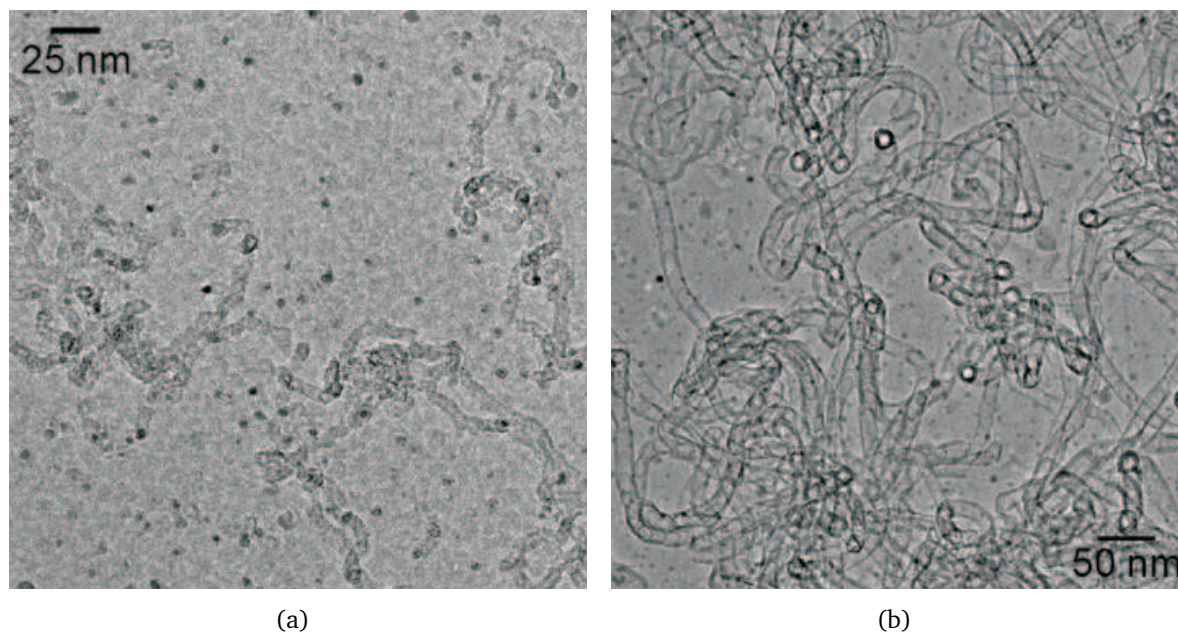


Abbildung 4.5: Die TEM-Aufnahmen zeigen neben SWNTs mit einem Durchmesser von etwa 5 nm (a) im Wesentlichen mehrwandige CNTs mit einem Durchmesser von bis zu 20 nm (b).^[82]

thermodynamische Modell erwarten lässt. Aus experimenteller Sicht ist dieser Unterschied ein gutes Ergebnis, aber vermutlich auch stark auf die - statistisch betrachtet - geringe Anzahl an vermessenen Clustern zurückzuführen.

Die Streuung des Partikeldurchmessers der Fe_N -Cluster sorgt auch für eine Vielfalt der entstehenden CNT-Strukturen. So sind in den TEM-Aufnahmen neben SWNTs mit einem Durchmesser von etwa 5 nm im Wesentlichen mehrwandige CNTs mit einem Durchmesser von bis zu 20 nm zu entdecken (Abbildung 4.5). Für die gezielte Synthese von Kohlenstoffnanoröhren mit einem schmalbandigen Röhrendurchmesser im Subnanometerbereich müsste die Synthesetemperatur der CNTs bei $\leq 600^\circ\text{C}$ liegen, um eine Agglomeration der Eisenpartikel zu vermeiden. Syntheserversuche bei derart niedrigen Temperaturen blieben bislang erfolglos. Offenbar ist die Katalyseaktivität derart kleiner Eisenpartikel zu gering für eine erfolgreiche Synthese von Kohlenstoffnanoröhren. So wurden laut Literatur niedrigere Synthesetemperaturen bislang nur bei deutlich größeren Katalysatorpartikeln erreicht.^[89]

5 Temperatur-programmierte Desorption an Pt(111)- und Pt_xSn-Oberflächen

Katalysatoren sind aus der heutigen chemischen Industrie und auch aus dem alltäglichen Leben jedes einzelnen nicht mehr wegzudenken. Im Jahre 1894 definierte Wilhelm Ostwald, welcher als Anerkennung für seine Arbeiten über die Katalyse im Jahre 1909 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde, den Vorgang der Katalyse wie folgt:

Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes.

und

Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern.

Wilhelm Ostwald^[90]

Der Erfolg der Katalyse basiert auf der Möglichkeit, die Kinetik chemischer Reaktionen und Prozesse zu verbessern. Ein Katalysator beschleunigt chemische Reaktionen, indem er neue Reaktionsmechanismen mit niedrigerer Aktivierungsenergie ermöglicht. Allerdings sind Katalysatoren nicht nur wegen ihrer Reaktionsbeschleunigung interessant, sondern auch insbesondere wegen ihrer Fähigkeit, die Selektivität einer Reaktion zu ihrem Zielprodukt zu erhöhen, was zur Reduzierung der eingesetzten Chemikalien, unerwünschter Nebenprodukte und kostenintensiver Trennungsvorgänge führt. Für die Selektivitätserhöhung spielt die absolute Änderung der Aktivierungsenergie keine Rolle, sondern lediglich die relative Änderung der Aktivierungsenergie auf dem Reaktionsweg zum Zielprodukt im Verhältnis zu den Aktivierungsenergien unerwünschter Nebenreaktionen. Dabei reichen für die Differenz der Aktivierungsenergien zweier konkurrierender Reaktionen wenige kJ/mol aus, um eine Reaktion entscheidend zu begünstigen. Die gezielte Kontrolle dieser Selektivitätsbestimmung beim Katalysatordesign ist jedoch nach wie vor sehr schwierig,

insbesondere da der meist recht komplexe Mechanismus einer heterogen-katalysierten Reaktion häufig weitestgehend unverstanden ist. Dies macht die Grundlagenforschung an dieser Stelle so wichtig.^[91,92]

Heterogene Katalysatoren bestehen häufig aus Metallpartikeln, welche hoch dispers auf Oxidoberflächen verteilt sind.^[93] Das Oxid dient nicht nur als Trägermaterial, sondern kann neben der aktiven Metallspezies entscheidenden Einfluss auf die katalytische Aktivität nehmen. So können neben „spill over“ oder „reverse spill over“ Effekten^[94] beispielsweise auch die Metalleigenschaften durch Charge-Transfer-Effekte verändert werden. Handelt es sich beim dispers verteilten Metall um Partikel mit einer Größe von mehreren hundert oder tausend Atomen, so können Größeneffekte meist durch die sich verändernde Morphologie oder zunehmende Oberflächendefekte erklärt werden.^[95–97] Bestehen die Metallpartikel hingegen aus Aggregaten nur weniger Atome, sprich kleinen Clustern^[98], so lassen sich die Effizienz^[99,100] oder auch die Selektivität^[101] katalysierter Reaktionen über die Clustergröße einstellen. Die Reduzierung der Partikelgröße kann dabei zu einer erheblichen Erniedrigung der Reaktionstemperatur in Kombination mit einer hohen und konstanten Aktivität während des katalysierten Prozesses führen.^[102]

Wie im letzten Kapitel gezeigt wurde, lassen sich mit Hilfe des ersten Teilsystems des UHV-Systems (Apparaturteil mit heller Musterung in Abbildung 2.1) kleine Cluster auf einem beliebigen Substrat deponieren. Um jedoch eine definierte und saubere Substratoberfläche zu gewährleisten und die Untersuchung der katalytischen Aktivität geträgerter Cluster zu ermöglichen, wurde der bestehende experimentelle Aufbau um zwei Vakuumkammern erweitert. In diesem Zuge wurde das zweite Teilsystem des UHV-Systems (Apparaturteil mit dunkler Musterung in Abbildung 2.1 bzw. 2.7) auf- bzw. angebaut. Eine nähere Beschreibung findet sich in Kapitel 2.3. Die Präparation der Substratoberfläche sowie die Charakterisierung mittels LEED und AES ist ebenfalls in Kapitel 2.3 beschrieben.

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der präparierten Oberfläche dient die Methode der Temperatur-programmierten Desorption (TPD), welche im Folgekapitel näher beschrieben wird. Um die einwandfreie Funktionsweise des aufgebauten zweiten Teilsystems zu überprüfen, wurde die CO-Adsorption und die CO-Oxidation zum einen auf einer reinen Pt(111)-Oberfläche als auch auf verschiedenen legierten Pt_xSn-Oberflächen untersucht.

Wenngleich die CO-Oxidation ($\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) auf Oberflächen der Pt-Metallgruppe mit dem Beginn der Untersuchungen durch Irving Langmuir^[103] nun schon seit 90 Jahren erforscht wird, ist sie in der aktuellen Forschung zur heterogenen Katalyse noch immer die am meist untersuchte Reaktion, da sie viele elementare Schritte beinhaltet,

welche für eine heterogen-katalysierte Reaktion ganz typisch sind: Molekulare Adsorption/Desorption von Reaktanten ($\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_{\text{ads}}$), dissoziative Adsorption von Reaktanten ($\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}_{\text{ads}}$), Oberflächenreaktion ($\text{CO}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{CO}_2$) und Reaktionsinhibierung bzw. Katalysatorvergiftung (Oxidbildung).^[104] Es besteht Einigkeit darüber, dass die CO-Oxidation auf dicht-gepackten (111)-Oberflächen der Übergangsmetalle Pt, Ph und Pd nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus verläuft.^[105,106] Dementsprechend dient diese „simple“ erscheinende und dennoch komplexe Reaktion häufig als Prototypreaktion für katalytische Oxidationsreaktionen.

In der Anorganischen Chemie und Materialwissenschaft kann die Vielfalt an Eigenschaften metallischer Systeme enorm erweitert werden, indem man verschiedene Metalle miteinander vermischt und auf diese Weise intermetallische Verbindungen und Legierungen generiert. In vielen Fällen führt dies zu einer Verbesserung spezifischer Eigenschaften auf Grund synergistischer Effekte. Durch die Möglichkeit, unterschiedlichste Metalle in verschiedenen Zusammensetzungen zu vereinigen, ergibt sich eine große Vielfalt an Strukturen und Eigenschaften, welche eine breite Anwendung in Bereichen der Elektronik, des Maschinenbaus und der chemischen Katalyse finden. Dabei ist es wünschenswert, Materialien zu fabricieren, bei denen sich wohldefinierte Eigenschaften auf der Nanometerskala kontrollieren lassen.^[45]

Reines Platin allein ist bereits ein sehr effizienter Katalysator für die Methanol- und Wasserstoffoxidation in Brennstoffzellen. Bei beiden Reaktionen ist CO involviert, zum einen als Intermediat bei der Dehydrogenierung von Methanol^[107] und zum anderen als Verunreinigung im Wasserstoff. Auf Grund seiner hohen Affinität zum Platin wirkt CO in beiden Reaktionen als Katalysatorgift und vermindert damit die Katalysatoraktivität. Ein effektiver Weg, um die CO-Toleranz des Katalysators zu erhöhen, ist die Verwendung bimetallischer Legierungen wie Pt_xRu ^[108–110], Pt_xMo ^[111] oder Pt_xSn ^[112,113] statt des reinen Platins. Durch die Legierungsbildung des reinen Platins mit dem zweiten Metall wird die Bindungsstärke des CO-Moleküls zur Platinoberfläche reduziert, währenddessen gleichzeitig die Adsorptionsfähigkeit der oxidativen Spezies erhöht wird. Für das Pt_3Sn -System haben experimentelle und theoretische Studien ergeben, dass CO bevorzugt an Pt adsorbiert, wenn auch mit verminderter Bindungsstärke, und O_2 an Sn.^[112–115] Weiterhin zeigte sich eine verbesserte katalytische Aktivität für die CO-Oxidation auf Pt_3Sn .^[116–119] Eine detaillierte Untersuchung des adsorptiven Verhaltens und der Reaktivität dieser Oberflächenlegierung in Abhängigkeit der Zusammensetzung mittels TPD ist bislang jedoch nicht erfolgt und somit von großem Interesse, um den grundlegenden Reaktionsmechanismus besser zu verstehen und neue aktive und selektive Katalysatoren zu präparieren.

5.1 Prinzip der Messung

Mit Hilfe der Temperatur-programmierten Desorption (TPD), auch als thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) bekannt, wird untersucht, bei welcher Temperatur bestimmte Adsorbate von einer spezifischen Oberfläche desorbieren. Dies wiederum lässt Rückschlüsse auf die Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Oberfläche zu. Des Weiteren kann auch die Reinheit und Qualität der Oberfläche (Stufen und Defekte) bestimmt werden. Findet eine Reaktion zwischen den Adsorbaten statt, so spricht man auch von der Temperatur-programmierten Reaktion (TPR). Auf diese Weise lässt sich die katalytische Aktivität einer Oberfläche untersuchen. Im Folgenden soll beschrieben werden, wie ein TPD-Experiment aufgebaut ist und durchgeführt wird.

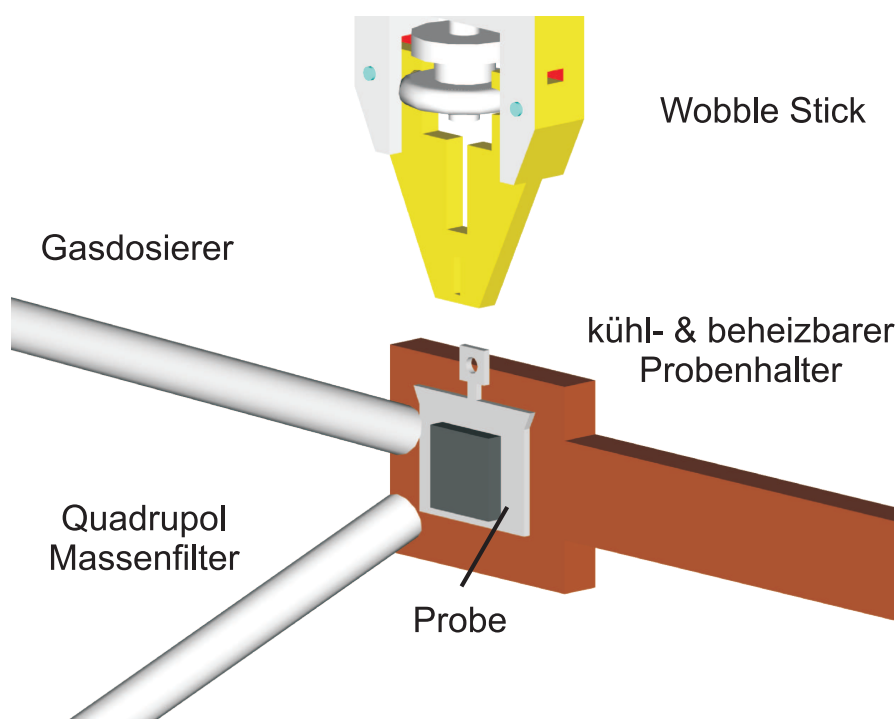


Abbildung 5.1: Gezeigt ist der Aufbau des TPD-Experiments bzw. eine Innenansicht Analysekammer der in Abbildung 2.7 beschriebenen Apparatur.

Die Vakuumkammer, in welcher die Experimente durchgeführt wurden, ist in Kapitel 2.3 beschrieben. Eine Innenansicht der Kammer ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Nachdem die präparierte Probe von der Präparationskammer in die Analysekammer überführt ist, wird sie in den kühl- und beheizbaren Probenhalter gesteckt und mit Hilfe von flüssigem Stickstoff bis auf eine Temperatur von -165°C herabgekühlt. Hat die Probe ihre Endtemperatur erreicht, was sich mit Hilfe eines am Probenhalter montierten Thermoelements

überprüfen lässt, werden für eine bestimmte Zeit und bei einem bestimmten Druck die zu untersuchenden Gase mittels eines Gasdosierers (Feinnadelventil) in die Kammer geleitet, damit sie bei tiefer Temperatur auf der Probenoberfläche adsorbieren können. Für die Untersuchung der CO-Oxidation wird zunächst O₂ und anschließend CO zudosiert.

Auf der Rückseite des Probenhalters ist ein Bor-Nitrit-Heizer (BN-Heizer) montiert, mit welchem sich die Probe nun mit einer festen Temperaturrampe bis auf eine Temperatur von 500°C aufheizen lässt. Gesteuert wird der Heizprozess über einen PID-Regler (PID = Proportionalanteil Integralanteil Differentialanteil), an dem das Thermoelement und das Netzteil für den BN-Heizer angeschlossen sind. In Abhängigkeit von der Temperatur der Probenoberfläche kommt es zur Desorption der Adsorbate oder auch Reaktion mit anschließender Desorption der Reaktionsprodukte.

Direkt vor der Probenoberfläche ist ein Quadrupolmassenfilter positioniert, mit dem sich mehrere Partialdrücke parallel aufzeichnen lassen. Sobald ein Adsorbat von der Oberfläche desorbiert, steigt der entsprechende Partialdruck an, durchläuft ein Maximum und fällt wieder ab, wenn die entsprechende Desorption vorüber ist. In Abhängigkeit der Beschaffenheit der Probenoberfläche und der Menge an Adsorbat kann es dabei auch zu mehreren Maxima kommen.

Durch die Auftragung des jeweiligen Partialdrucks gegen die zeitgleich aufgezeichnete Temperatur der Probenoberfläche ergibt sich ein sogenanntes TPD-Spektrum. Die Lage eines Maximums T_{max} steht dabei in direkter Verbindung mit der entsprechenden Bindungsstärke bzw. der Aktivierungsenergie E_{des} der Desorption des Adsorbats von der Oberfläche, welche im einfachsten Fall - bei Kenntnis der Heizrate β und des Frequenzfaktors ν - mit der sogenannten Redhead-Formel^[120] berechnet werden kann:

$$\frac{E_{des}}{RT_{max}} = \ln \left(\frac{\nu T_{max}}{\beta} \right) - 3,64. \quad (5.1)$$

5.2 Ergebnisse und Diskussion

Zur Überprüfung der ordnungsgemäßen Funktionsweise der aufgebauten TPD-Apparatur wurden zunächst TPD-Spektren von reinem CO auf Pt(111) für verschiedene Bedeckungsgrade Θ gemessen. Dazu wurde die gekühlte Probe einer CO-Atmosphäre von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar für unterschiedliche Zeitdauern ausgesetzt und anschließend mit einer Heizrate von 1 K/s aufgeheizt. Eine Auswahl der aufgenommenen TPD-Spektren ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Die Menge an zudosiertem CO ist in der Einheit Langmuir [L] angegeben, welche nach

Irving Langmuir benannt wurde und die Dimension „Druck mal Zeit“ besitzt. 1 L entspricht definitionsgemäß 1 torr·μs bzw. etwa $1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar·s und gibt an, wieviel Zeit es bei einem bestimmten vorherrschenden Druck bedarf, bis sich eine Monolage eines Adsorbats auf einer Oberfläche ausgebildet hat, unter der Annahme eines Haftkoeffizienten von 1. Bei einer Dosierung von 4,5 L ist die Pt(111)-Oberfläche erfahrungsgemäß gesättigt.

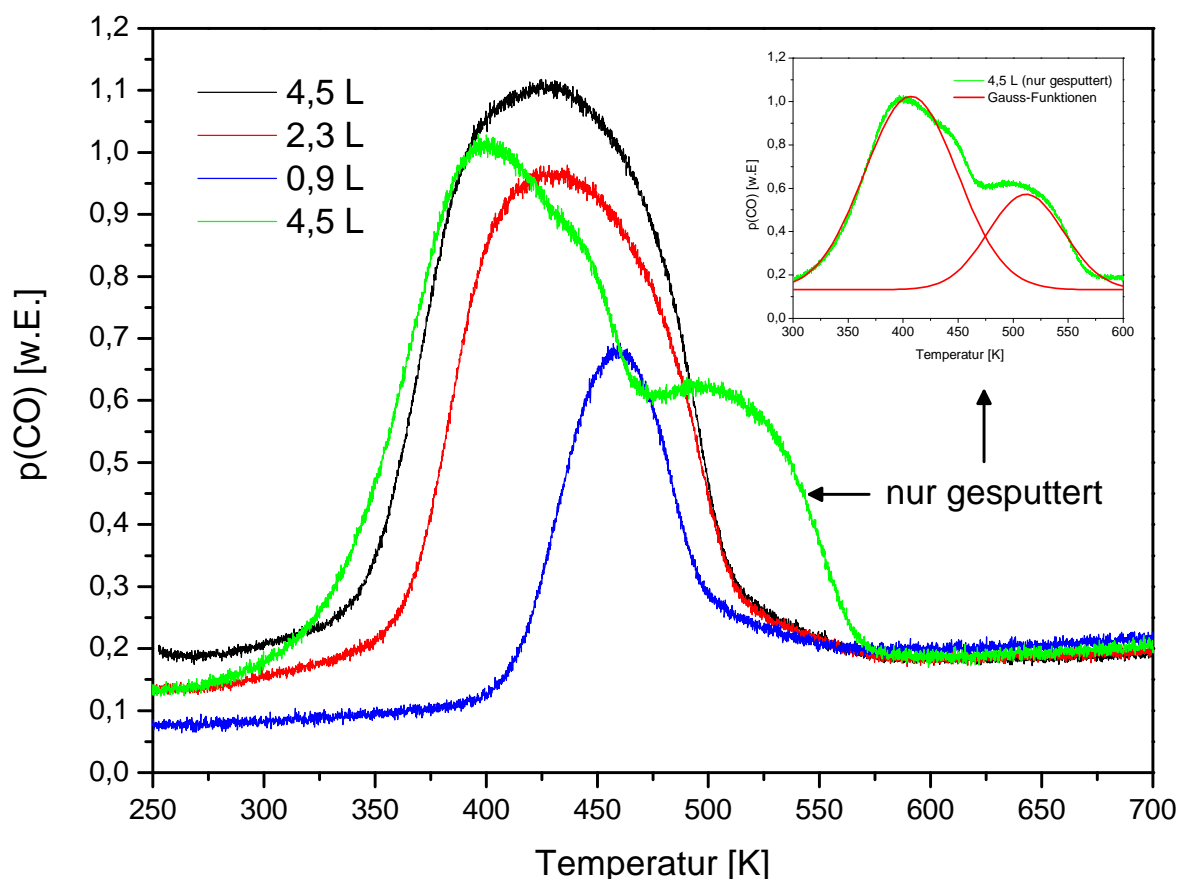


Abbildung 5.2: TPD-Spektren von CO auf einer Pt(111)-Oberfläche mit unterschiedlichen Bedeckungsgraden ($1 \text{ L} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$). Für die grüne Kurve wurde die Probe lediglich mit der Ar-Sputterkanone gereinigt, jedoch nicht mittels der elektrischen Widerstandsheizung ausgeheilt. Durch die Kurvenanpassung zweier Gauss-Funktionen (Bildeinsatz) und der entsprechenden Integralauswertung errechnet sich eine Defektkonzentration von etwa 30%.

Die Lage des Maximums als auch die Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Temperaturen für höhere Bedeckungsgrade entspricht dem in der Literatur^[106,121–125] bekannten Verhalten und ist auf die zunehmende repulsive Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen mit zunehmendem Bedeckungsgrad zurückzuführen. Auch die mittels der Redhead-Formel (Gleichung 5.1) berechneten Aktivierungsenergie E_{des} der Desorption (Tabelle 5.1) liegen

Tabelle 5.1: Aufgelistet ist die Lage des Maximums T_{max} und die entsprechend nach Redhead berechnete Aktivierungsenergie E_{des} der Desorption in Abhängigkeit der CO-Bedeckung Θ für die TPD-Spektren aus Abbildung 5.2.

Θ	T_{max}	E_{des}
0,9 L	460 K	124 kJ/mol
2,3 L	436 K	117 kJ/mol
4,5 L	425 K	114 kJ/mol

im Bereich der durch Schießner *et al.* ^[126] mikrokolorimetrisch bestimmten Adsorptionsenthalpien, welche ebenfalls mit steigender Bedeckung abnehmen, was zeigt, dass der Unterschied zwischen der Aktivierungsenergie der Desorption und der Adsorptionsenthalpie nur gering zu sein scheint. Bei der Anwendung der Redhead-Formel wurde ein Frequenzfaktor von $\nu = 10^{13}$ Hz angenommen, was im Bereich von Festkörperschwingungsfrequenzen liegt.

Für die Aufnahme der grünen Kurve wurde die Pt(111)-Oberfläche während der Präparation lediglich mit der Ar-Sputterkanone von Adsorbaten befreit, allerdings anschließend nicht mittels der elektrischen Widerstandsheizung wieder ausgeheilt. Die durch den Sputterprozess entstanden Defekte auf der Oberfläche werden im TPD-Spektrum sehr deutlich durch ein zweites Maximum bei höherer Temperatur sichtbar. Durch die Kurvenanpassung zweier Gauss-Funktionen (Bildeinsatz in Abbildung 5.2) und der entsprechenden Integralauswertung errechnet sich eine Defektkonzentration von etwa 30%, die durch den Sputterprozess verursacht wurde. Dies illustriert, wie gut sich die TPD auch dazu eignet, die Defektkonzentration einer Oberfläche zu bestimmen bzw. einzustellen, indem die Heizdauer während des Ausheilprozesses variiert wird.

Für die Aufnahme der CO-TPD-Spektren in Abbildung 5.3 wurde vor der Zugabe von 2,3 L CO die Pt(111)-Oberfläche zunächst mit unterschiedlichen Mengen an Sn-Atomen

Tabelle 5.2: Aufgelistet ist die Lage des Maximums T_{max} und die entsprechend nach Redhead berechnete Aktivierungsenergie E_{des} der Desorption in Abhängigkeit der aufgedampften Sn-Menge in Form der Aufdampfzeit t_{Sn} für die TPD-Spektren aus Abbildung 5.3.

t_{Sn}	T_{max}	E_{des}
0 min	435 K	117 kJ/mol
3 min	403 K	108 kJ/mol
7 min	388 K	104 kJ/mol

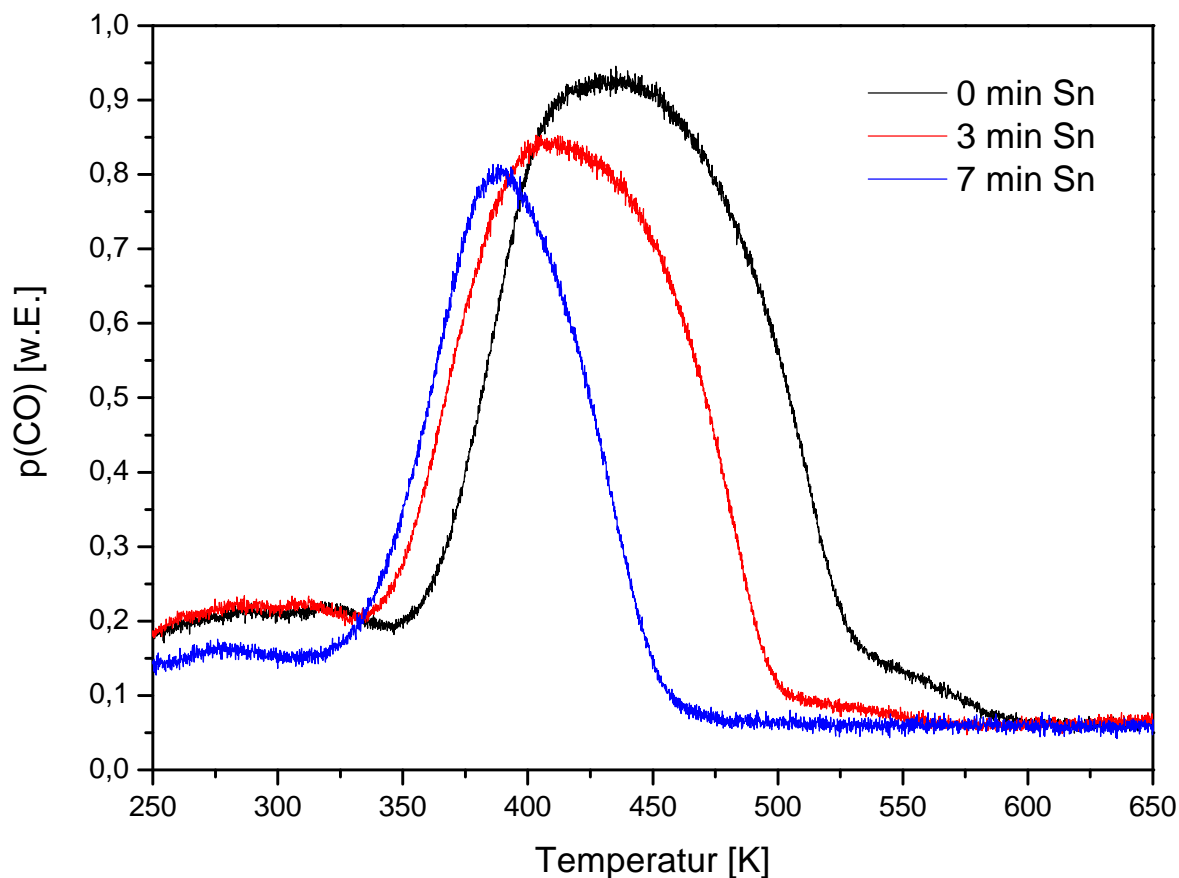


Abbildung 5.3: TPD-Spektren von CO (2,3 L) auf einer Pt(111)-Oberfläche mit unterschiedlichen Mengen an aufgedampften Sn, was zu geringeren Mengen an adsorbierten CO und zu einer Verschiebung der TPD-Spektren zu niedrigeren Temperaturen führt, und damit verbunden zu einer Schwächung der Bindungsstärke von CO an die Oberfläche.

bedampft. Dazu wurde der Pt(111)-Kristall für 3 (rote Kurve) bzw. 7 Minuten (blaue Kurve) über dem Knudsen-Verdampfer positioniert, welcher bei einer Temperatur von etwa 600°C betrieben wurde. Wie sich zeigt, sorgen bereits geringe Mengen an Sn auf der Oberfläche zum einen für eine geringere Bedeckung der Oberfläche mit CO und zum anderen für eine geringere Bindungsstärke (Tabelle 5.2), was laut Literatur^[127,128] auf Grund der abstoßenden Wirkung des Sn auf das CO-Molekül auch zu erwarten ist.

Leitet man nun vor der CO-Zugabe auch eine entsprechende Menge an O₂ in die TPD-Kammer, so wird während des TPD-Experiments bei einer spezifischen Temperatur das adsorbierte CO vom dissoziativ adsorbierten O über einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus zu CO₂ oxidiert. Die Oxidation äußert sich im TPD-Spektrum über ein entsprechendes QMS-Signal für CO₂. Die schwarze Kurve in Abbildung 5.4 entspricht der

CO-Oxidation auf einer reinen Pt(111)-Oberfläche. Zu sehen sind zwei Maxima, welche dem aus der Literatur bekannten β_1 und β_2 Reaktionskanal entsprechen.^[106,129] Zudosiert wurden jeweils 0,68 L an O₂ und CO, die Heizrate entsprach erneut 1 K/s.

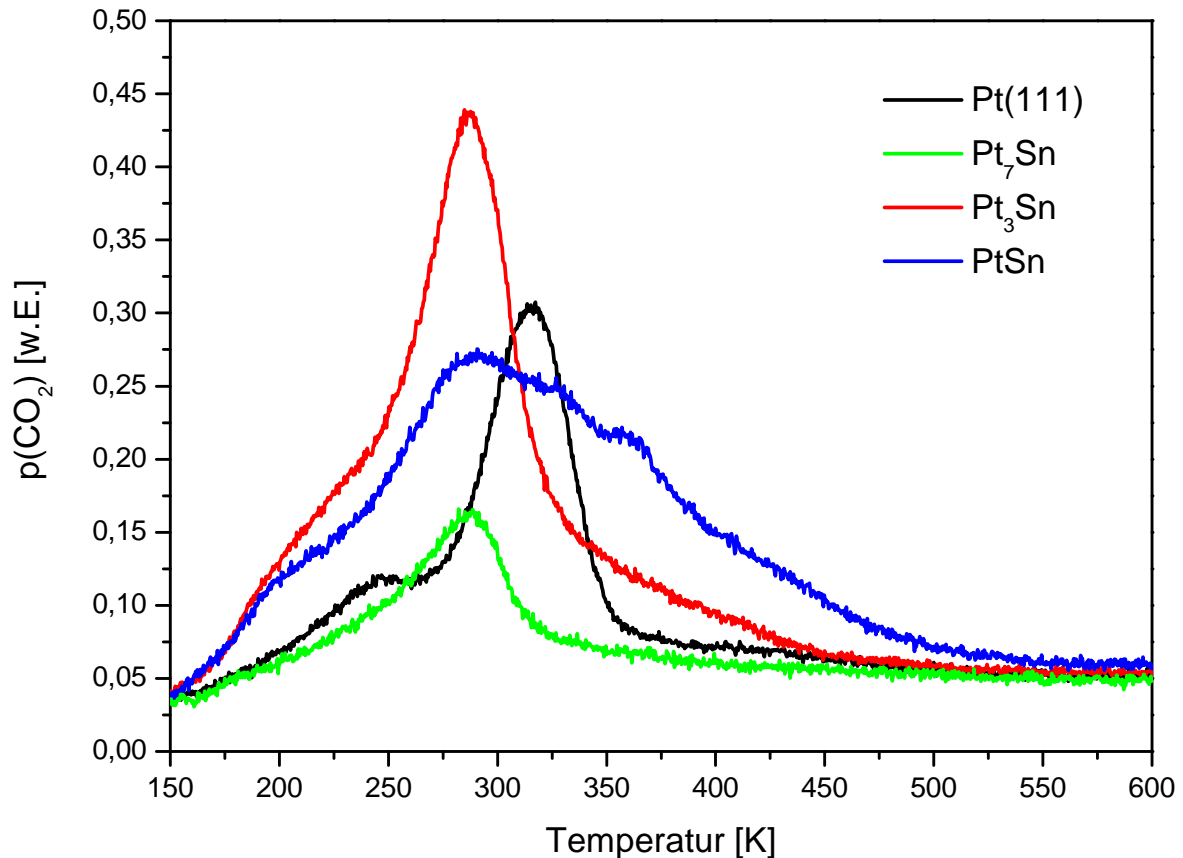


Abbildung 5.4: TPD-Spektren von CO₂ während der CO-Oxidation nach der Zugabe von jeweils 0,68 L O₂ und CO bei unterschiedlichen Pt_xSn-Zusammensetzungen auf der Oberfläche.

Unter den gleichen Bedingungen wurden auch erstmals TPD-Spektren aufgezeichnet, bei denen die Pt(111)-Oberfläche zuvor mit unterschiedlichen Mengen an Sn-Atomen bedampft wurde. Dazu wurde der Pt(111)-Kristall für 15 (grüne Kurve), 30 (rote Kurve) und 60 Sekunden (blaue Kurve) über dem Knudsen-Verdampfer positioniert, welcher bei einer Temperatur von etwa 720°C betrieben wurde. Aus Messungen mit einem Schichtdickenmonitor (Quarzmikrowaage) und dem TPD-Verhalten konnte die Zusammensetzung der jeweiligen Oberfläche zu Pt₇Sn (grüne Kurve), Pt₃Sn (rote Kurve) und PtSn (blaue Kurve) abgeschätzt werden.

Es ist zu beobachten, dass die CO₂-Produktion für geringe Mengen an Sn auf der Oberfläche gegenüber reinem Pt(111) zunächst abnimmt. Des Weiteren ist zu erkennen,

dass die CO-Oxidation bei niedrigeren Temperaturen erfolgt. Steigt der Anteil an Sn auf der Oberfläche (Pt₃Sn), nimmt die Menge an oxidiertem CO deutlich zu und übersteigt die katalytische Aktivität der reinen Pt(111)-Oberfläche. Wird der Sn-Anteil weiter erhöht (PtSn), so wird das QMS-Signal zwar breiter, aber auch flacher, was für weiter steigenden Sn-Anteil auf der Oberfläche letztlich in einem Verschwinden (nicht gezeigt) des QMS-Signals endet, da kein CO₂ mehr produziert wird.

Diese TPD-Spektren für CO₂ korrelieren sehr gut mit der entsprechend parallel aufgezeichneten Desorption von CO, welche in Abbildung 5.5 gezeigt ist. So ist die Menge an desorbierenden CO für Pt₇Sn (grüne Kurve) deutlich größer, da weniger CO oxidiert wurde, während für die Oberflächenzusammensetzungen Pt₃Sn (rote Kurve) und PtSn (blaue Kurve) offenbar das meiste adsorbierte CO verbraucht ist.

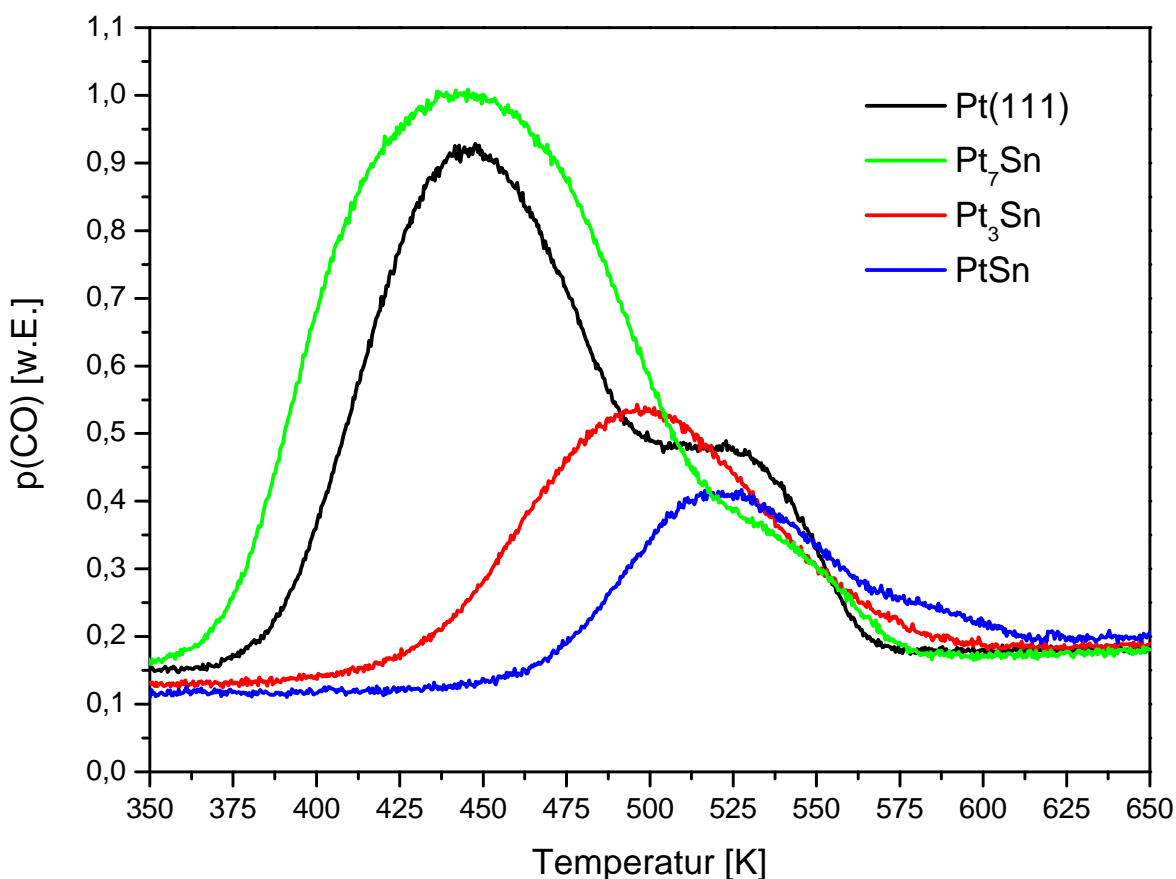


Abbildung 5.5: TPD-Spektren von CO während der CO-Oxidation nach der Zugabe von jeweils 0,68 L O₂ und CO bei unterschiedlichen Pt_xSn-Zusammensetzungen auf der Oberfläche.

Tabelle 5.3: Aufgelistet ist die Lage des Maximums T_{max} und die normierten Integrale I_N in Abhängigkeit der Pt_xSn -Zusammensetzung für die TPD-Spektren aus Abbildung 5.4 und 5.5.

Pt_xSn	$T_{max}^{CO_2}$	$I_N^{CO_2}$	T_{max}^{CO}	I_N^{CO}
Pt	317 K	1,0	448 K	1,0
Pt_7Sn	282 K	0,6	445 K	1,2
Pt_3Sn	285 K	1,6	496 K	0,5
$PtSn$	291 K	1,8	527 K	0,4

Vergleicht man statt den Signalhöhen die normierten Integrale I_N der TPD-Spektren (Tabelle 5.3) miteinander, so zeigt sich, dass die Signalthöhe des CO_2 -TPD-Spektrums für $PtSn$ gegenüber Pt_3Sn zwar deutlich erniedrigt ist, das Integral über den gesamten Temperaturbereich und damit die Menge an produziertem CO_2 jedoch etwas größer. Dies erklärt sich durch eine deutliche Verbreiterung der CO_2 -TPD-Kurve bei $PtSn$, was darauf zurückzuführen sein könnte, dass sich bei erhöhtem Sn-Anteil offenbar mehr Reaktionspfade eröffnen, welche einzeln betrachtet jedoch ineffizienter sind.

Sowohl experimentell als auch theoretisch wurde bereits gezeigt, dass eine legierte Pt_3Sn -Oberfläche deutlich reaktiver für die CO-Oxidation gegenüber reinem $Pt(111)$ ist. Für diese Zusammensetzung scheint die bifunktionale Oberflächenstruktur für die selektive Adsorption von CO und O_2 voll zum Tragen zu kommen.^[117] Durch die Destabilisierung der Adsorbate CO und O bei gleichzeitiger Erhöhung der Wechselwirkungsenergie zwischen beiden Spezies wird die Aktivierungsenergie für die Reaktion zu CO_2 deutlich herabgesetzt.^[116] Es ist auch einzusehen, dass dieser Effekt mit zunehmenden Sn-Anteil auf der Oberfläche rückläufig ist, so dass die CO-Oxidation letztlich zum Erliegen kommt, da kein CO mehr adsorbiert. Unklar ist jedoch, warum die Reaktivität bei geringerem Sn-Anteil zunächst gegenüber reinem $Pt(111)$ sinkt. Um diesen Sachverhalt zu klären, ist eine quantenchemische Untersuchung des Problems unerlässlich.

Die vorgestellten Ergebnisse illustrieren sehr gut, dass das aufgebaute TPD-Experiment die adäquate Untersuchung der Beschaffenheit und Reaktivität von präparierten Oberflächen ermöglicht. Die nächste Herausforderung besteht darin, die im ersten Teil der Vakuumapparatur generierten, massenselektierten Cluster auf einer zuvor präparierten und definierten Probenoberfläche mit geringer Einschlagsenergie zu landen, um auf diese Weise auch die Reaktivität geträgerter Cluster zu untersuchen. Die größte Schwierigkeit ist dabei, die Cluster mit geringer kinetischer Energie und in ausreichenden Mengen in möglichst kurzer Zeit zu deponieren, da in Abhängigkeit vom vorherrschenden Druck

in der Vakuumkammer mit jeder verstreichenden Minute mehr und mehr Adsorbate die Oberfläche verunreinigen. Um dieses Ziel zu erreichen ist beispielsweise der Aufbau einer Ar-Magnetron-Sputterquelle^[130,131] in Verbindung mit einer kontinuierlichen Massenselektion mittels Quadrupolmassenfilter und einer lückenlosen Ionenleitung durch Einsellinsen, Quadrupole oder Oktupole nötig, welche die Generierung metallischer Cluster über einen weiten Größenbereich mit einer sehr schmalen kinetischen Energieverteilung und einer hohen Ausbeute an Clusterkationen ermöglicht.

6 Fazit

In der vorliegenden Arbeit wurde das Vorgehen und die Ergebnisse zur Bestimmung der Fragmentation und Reaktivität von reinen und legierten Oberflächen und Clustern in Abhängigkeit ihrer Einschlagsenergie auf ausgewählten Oberflächen vorgestellt.

Die Untersuchung zinnreicher Sn_NPb^+ - und bleireicher Pb_NSn^+ -Cluster mit $N = 6 - 11$ mittels Oberflächen-induzierter Dissoziation im Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen hat ergeben, dass beide Spezies bevorzugt die schwächer gebundenen Bleiatome abspalten. Für Pb_NSn^+ -Cluster ergeben sich dadurch zwei Signalreihen in ihren SID-Spektren. Zum einen mit Signalen, welche durch Fragmente hervorgerufen werden, bei denen das einzelne Zinnatom noch gebunden ist, und zum anderen deutlich intensitätsärmere Signale, bei denen die Fragmente nur noch aus Bleiatomen bestehen. Für die Sn_NPb^+ -Cluster hingegen finden sich in ihren SID-Spektren keine Signale, welche von Fragmenten herrühren könnten, in denen das einzelne Bleiatom noch an den Cluster gebunden ist. Dieses Fragmentationsverhalten ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Erwartungen aus quantenchemische Rechnungen und erklärt sich auch aus den berechneten Strukturisomeren niedrigster Energien, welche endohedrale Strukturen für die bleireichen Pb_NSn^+ -Cluster und exohedrale Strukturen für die zinnreichen Sn_NPb^+ -Cluster vorhersagen. Der Vergleich des Fragmentationsverhaltens der legierten mit der reinen Spezies gleicher Größe zeigt, dass das Fremdatom auf die Cluster mit $N = 6 - 10$ nur geringen Einfluss hat. Für $N = 11$ verkehrt sich das von der reinen Spezies erwartete Fragmentationsverhalten für ihre legierte Spezies jedoch in ihr Gegenteil. So neigt $\text{Pb}_{11}\text{Sn}^+$ ähnlich wie Sn_{12}^+ zum Zerfall in gleich große Bruchstücke, während $\text{Sn}_{11}\text{Pb}^+$ ähnlich wie Pb_{12}^+ einem Atomverlustprozess unterliegt. In diesem Zusammenhang wäre die Untersuchung größerer legierter Cluster von Interesse, um zu sehen inwieweit sich dieser Trend fortsetzt. Des Weiteren könnte die Energetik- und Strukturentwicklung für eine spezifische Clustergröße in Abhängigkeit der Zusammensetzung untersucht werden. Für beide Experimente ist jedoch eine Auflösungsverbesserung des TOF-MS unerlässlich.

Durch die Deponierung von Fe_N -Clustern auf verschiedene Substratoberflächen konnte die Katalysatorpräparation für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren vom Aufdampfen dünner Filme schrittweise auf eine alternative Präparation mittels massenselektierter

Cluster mit einer Größe im Subnanometerbereich erfolgreich umgestellt werden. Dabei erwiesen sich Fe_{10-30}^+ -Cluster, deponiert auf Al-beschichteten Si-Wafern oder Si-TEM-Grids, als besonders aktiv, wenngleich die Agglomeration der Cluster auf der Oberfläche während der Synthese der Kohlenstoffnanoröhren bei einer Temperatur von 750°C unumgänglich war. So konnten die CNTs zwar erfolgreich synthetisiert werden, jedoch mit einer breiten Größenverteilung von etwa 5-20 nm. Zur gezielten Herstellung von CNTs mit einem Röhrendurchmesser im Subnanometerbereich und schmalen Größenverteilung müsste die Synthesetemperatur bei unter 600°C liegen, wie Untersuchungen des Agglomerationsverhaltens ergeben haben.

Durch die Erweiterung der Apparatur zur Synthese, Massenselektion und Deponierung von bimetallic Clusterkationen um zwei weitere Vakuumkammern zur Präparation und Analyse einkristalliner Oberflächen mittels LEED, AES und TPD wurde ein entscheidender Schritt zur Untersuchung der katalytischen Aktivität massenselektierter, geträgerter Cluster gemacht. Für die Überprüfung der ordnungsgemäßen Betriebsweise des aufgebauten Experiments wurde die CO-Adsorption und CO-Oxidation sowohl auf einer reinen Pt(111)-Oberfläche als auch auf legierten Pt_xSn -Oberflächen unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht. Für die Adsorption und Oxidation von CO auf Pt(111) als auch für die Adsorption von CO auf legierten Pt_xSn -Oberflächen ergaben sich mit der Literatur übereinstimmende Resultate. Die Ergebnisse aus erstmals durchgeführten TPD-Messungen für die CO-Oxidation auf legierten Pt_xSn -Oberflächen zeigten insbesondere für die Zusammensetzung Pt_3Sn eine hohe katalytische Aktivität im Vergleich zur reinen Pt(111)-Oberfläche, wie sie laut Literatur auch zu erwarten war. Unklar ist hingegen der Aktivitätseinbruch für Pt_7Sn . Um dieses Verhalten verstehen zu können, sind strukturelle Untersuchungen nötig, welche einen Einblick in den mechanistischen Ablauf der Reaktion erlauben. Dennoch konnte gezeigt werden, dass das aufgebaute TPD-Experiment sich hervorragend dazu eignet, Oberflächenlegierungen verschiedener Zusammensetzungen auf ihre katalytische Aktivität hin zu untersuchen. Eine detailliertere Vermessung der CO-Oxidation über einen weiten Bereich der Oberflächenanteile in Verbindung mit quantenchemischen Rechnungen würde einen tieferen Einblick in die katalytische Wirkungsweise legierter und bifunktionaler Oberflächen gewähren, um auf diese Weise einen Weg zu effizienteren und selektiveren Katalysatoren für die chemische Industrie zu finden. Des Weiteren ist durch die Kombination von TPD-Messungen und der Präparation spezifischer Oberflächen durch die Deponierung massenselektierter Cluster und Bimetalcluster ein weites Feld geöffnet, um massgeschneiderte Katalysatoren mit außergewöhnlichen und einzigartigen Eigenschaften zu untersuchen.

Literaturverzeichnis

- [1] Y. Yamada und A. W. Castleman Jr., J. Chem. Phys. **97**, 4543 (1992).
- [2] S. Q. Wei und A. W. Castleman Jr., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **131**, 233 (1994).
- [3] I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov und W. Greiner, Phys. Rev. Lett. **90**, 053401 (2003).
- [4] C. Binns, Surf. Sci. Rep. **44**, 1 (2001).
- [5] W. Yamaguchi, K. Yoshimura, Y. Tai, Y. Maruyama, K. Igarashi, S. Tanemura und J. Murakami, Chem. Phys. Lett. **311**, 341 (1999).
- [6] W. Yamaguchi, K. Yoshimura, Y. Tai, Y. Maruyama, K. Igarashi, S. Tanemura und J. Murakami, J. Chem. Phys. **112**, 9961 (2000).
- [7] M. Turra, B. Waldschmidt, B. Kaiser und R. Schäfer, Rev. Sci. Instrum. **79**, 013905 (2008).
- [8] P. Milani und S. Iannotta, *Cluster Beam Synthesis of Nanostructured Materials*, Springer, Berlin, 1. Auflage, 1999.
- [9] W. C. Wiley und I. H. McLaren, Rev. Sci. Instrum. **26**, 1150 (1955).
- [10] A. Adams und F. H. Read, J. Phys. E **5**, 156 (1972).
- [11] B. Kaiser, T. M. Bernhardt und K. Rademann, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **125**, 223 (1997).
- [12] J. Woenckhaus und J. A. Becker, Rev. Sci. Instrum. **65**, 2019 (1994).
- [13] A. Terasaki, J. Phys. Chem. A **111**, 7671 (2007).
- [14] J. A. Becker, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **38**, 1390 (1997).
- [15] K. LaiHing, R. G. Wheeler, W. L. Wilson und M. A. Duncan, J. Chem. Phys. **87**, 3401 (1987).

- [16] A. A. Shvartsburg und M. F. Jarrold, Chem. Phys. Lett. **317**, 615 (2000).
- [17] C. Lüder und K. H. Meiwes-Broer, Chem. Phys. Lett. **294**, 391 (1998).
- [18] Y. Tai und J. Murakami, J. Chem. Phys. **117**, 4317 (2002).
- [19] S. Yoshida und K. Fuke, J. Chem. Phys. **111**, 3880 (1999).
- [20] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B. G. Teubner Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, 5. Auflage, 2006.
- [21] L. Smart und E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Springer, Berlin, 1. Auflage, 1997.
- [22] R. Schäfer, Z. Phys. Chem. **217**, 989 (2003).
- [23] M. F. Jarrold, Science **252**, 1085 (1991).
- [24] R. Schäfer, S. Schlecht, J. Woenckhaus und J. A. Becker, Phys. Rev. Lett. **76**, 471 (1996).
- [25] K. A. Jackson, M. Yang, I. Chaudhuri und T. Frauenheim, Phys. Rev. A **71**, 033205 (2005).
- [26] T. Bachelis und R. Schäfer, Chem. Phys. Lett. **324**, 385 (2000).
- [27] G. Ganteför, M. Gausa, K. H. Meiwes-Broer und H. O. Lutz, Z. Phys. D **12**, 405 (1989).
- [28] A. A. Shvartsburg und M. F. Jarrold, Phys. Rev. A **60**, 1235 (1999).
- [29] R. R. Hudgins, M. Imai, M. F. Jarrold und P. Dugourd, J. Chem. Phys. **111**, 7865 (1999).
- [30] J. M. Hunter, J. L. Fye, M. F. Jarrold und J. E. Bower, Phys. Rev. Lett. **73**, 2063 (1994).
- [31] T. Bachelis, R. Schäfer und H.-J. Güntherodt, Phys. Rev. Lett. **84**, 4890 (2000).
- [32] C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki und Y. Kawazoe, Phys. Rev. B **64**, 233405 (2001).

- [33] A. A. Shvartsburg, B. Liu, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, M. F. Jarrold und K.-M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2167 (1999).
- [34] B. Liu, Z.-Y. Lu, B. Pan, C.-Z. Wang, K.-M. Ho, A. A. Shvartsburg und M. F. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **109**, 9401 (1998).
- [35] M. F. Jarrold, U. Ray, J. E. Bower und K. M. Creegan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86 (13)**, 2537 (1990).
- [36] B. Waldschmidt, M. Turra und R. Schäfer, *Z. Phys. Chem.* **221**, 1569–1579 (2007).
- [37] C. Rajesh, C. Majumder, M. G. R. Rajan und S. K. Kulshreshtha, *Phys. Rev. B* **72**, 235411 (2005).
- [38] C. Rajesh und C. Majumder, *J. Chem. Phys.* **126**, 244704 (2007).
- [39] F. Hagelberg, C. Xiao und W. A. Lester, *Phys. Rev. B* **67**, 035426 (2003).
- [40] J. B. Jaeger, T. D. Jaeger und M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **110**, 9310 (2006).
- [41] V. Kumar, A. K. Singh und Y. Kawazoe, *Nano Lett.* **4**, 677 (2004).
- [42] S. Neukermans, X. Wang, N. Veldeman, E. Janssens, R. Silverans und P. Lievens, *Int. J. Mass Spectrom.* **252**, 145 (2006).
- [43] C. Rajesh und C. Majumder, *J. Chem. Phys.* **128**, 024308 (2008).
- [44] S. Schäfer und R. Schäfer, *Chem. Phys. Chem.* **9**, 1925–1929 (2008).
- [45] R. Ferrando, J. Jellinek und R. L. Johnston, *Chemical Reviews* **108 (3)**, 845 (2008).
- [46] X. Gu, Z.-H. Lu, H.-L. Jiang, T. Akita und Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11822 (2011).
- [47] J.-G. Lee und H. Mori, *Eur. Phys. J. D* **34**, 227 (2005).
- [48] C. Bréchnignac, P. Cahuzac, J. Leygnier und J. Weiner, *J. Chem. Phys.* **90**, 1492 (1989).
- [49] B. Waldschmidt, S. Barman, C. Rajesh, C. Majumder, G. P. Das und R. Schäfer, *Phys. Rev. B* **79**, 045422 (2009).
- [50] P. Larrègaray und G. H. Peslherbe, *J. Phys. Chem. A* **110**, 1658 (2006).

- [51] O. K. Rice und H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1617 (1928).
- [52] L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.* **32**, 225 (1928).
- [53] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **20**, 359 (1952).
- [54] P. J. Brucat, L.-S. Zheng, C. L. Pettiette, S. Yang und R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **84**, 3078 (1986).
- [55] T. M. Bernhardt, B. Kaiser und K. Rademann, *Z. Phys. D* **40**, 327 (1997).
- [56] P. E. Blochl, *ibid.* **50**, 17953 (1994).
- [57] G. Kresse und D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [58] *VIENNA ab initio simulation package*, Technische Universität Wien, 1999.
- [59] G. Kresse und J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [60] G. Kresse und J. Furthmüller, *ibid.* **54**, 11169 (1996).
- [61] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [62] S. Barman, C. Rajesh, G. P. Das und C. Majumder, *Eur. Phys. J. D* **55**, 613–625 (2009).
- [63] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [64] M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly und R. S. Ruoff, *Science* **287**, 637 (2000).
- [65] B. Q. Wei, R. Vajtai und P. M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1172 (2001).
- [66] P. L. McEuen, M. S. Fuhrer und H. K. Park, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **1**, 78 (2002).
- [67] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez und R. Beyers, *Nature* **363**, 605 (1993).
- [68] S. Iijima und T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [69] A. Thess et al., *Science* **273**, 483 (1996).
- [70] J. Kong, H. Soh, A. Cassell und H. Dai, *Nature* **395**, 878 (1998).
- [71] H. Dai, *Surf. Sci.* **500**, 218 (2002).

- [72] Y. Zhang und S. Iijima, *Philos. Mag. Lett.* **78**, 139 (1998).
- [73] Y. Zhang, S. Iijima, Z. Shi und Z. Gu, *Philos. Mag. Lett.* **79**, 473 (1999).
- [74] A. Cassell, J. Raymakers, J. Kong und H. Dai, *J. Phys. Chem.* **103**, 6484 (1999).
- [75] J. Kong, A. M. Cassell und H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 567 (1998).
- [76] M. Su, Y. Li, B. Maynor, A. Buldum, J. Lu und J. Liu, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6505 (2000).
- [77] Y. Li, J. Liu, Y. Wang und Z. Wang, *Chem. Mater.* **13**, 1008 (2001).
- [78] L.-C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando und S. Iijima, *Nature* **408**, 50 (2000).
- [79] L. Guan, K. Suenaga und S. Iijima, *Nano Lett.* **8**, 459 (2008).
- [80] N. Wang, Z. K. Tang, G. D. Li und J. S. Chen, *Nature* **408**, 50 (2000).
- [81] F. Schäffel et al., *Phys. Stat. Sol.* **204**, 1786–1790 (2007).
- [82] R. Joshi, B. Waldschmidt, J. Engstler, R. Schäfer und J. J. Schneider, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2**, 734–739 (2011).
- [83] F. Yin, C. Xirouchaki, Q. Guo und R. E. Palmer, *Adv. Mater.* **17**, 731 (2005).
- [84] R. Joshi, J. Engstler, L. Houben, M. B. Sadan, A. Weidenkaff, P. Mandaliev, A. Issanin und J. J. Schneider, *ChemCatChem* **2**, 1069 (2010).
- [85] R. Joshi, O. Yilmazoglu, J. J. Schneider und D. Pavlidis, *J. Mater. Chem.* **20**, 1717 (2010).
- [86] S. M. Kim, C. L. Pint, P. Amama, R. H. Hauge, B. Maruyama und E. A. Stach, *J. Mater. Res.* **25**, 1875 (2010).
- [87] S. V. Bulyarskii, O. V. Pyatilova, A. V. Tsygantsov, A. S. Basaev, V. A. Galperin, A. A. Pavlov und Y. P. Shaman, *Semiconductors* **44**, 1718 (2010).
- [88] J. Yu, C. Lin, J. Wang, J. Chen und W. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 9032 (2009).
- [89] M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducatai, A. C. Ferrari, A. Blackburn, K. Y. Wang und J. Robertson, *Nano Lett.* **6**, 1107 (2006).

- [90] W. Ostwald, Z. Phys. Chem. **15**, 705 (1894).
- [91] F. Zaera, Int. Rev. Phys. Chem. **21** (3), 433 (2002).
- [92] F. Zaera, J. Phys. Chem. B **106**, 4043 (2002).
- [93] G. Ertl und H.-J. Freund, Phys. Today **52**, 32 (1999).
- [94] M. A. Röttgen, S. Abbet, K. Judai, J. Antonietti, A. S. Wörz, M. Arenz, C. R. Henry und U. Heiz, J. Am. Chem. Soc. **129**, 9635 (2006).
- [95] C. T. Campbell, Surf. Sci. Rep. **27**, 1 (1997).
- [96] C. R. Henry, Surf. Sci. Rep. **31**, 231 (1998).
- [97] J. Bäumer und H.-J. Freund, Prog. Surf. Sci. **61**, 127 (1999).
- [98] W. E. (ed), *Metal Clusters*, Wiley: Chichester, 1. Auflage, 1999.
- [99] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett und U. Landman, J. Phys. Chem. A **103**, 9573 (1999).
- [100] S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W.-D. Schneider, A. M. Ferrari, G. Pacchioni und N. Rösch, J. Am. Chem. Soc. **122**, 3453 (2000).
- [101] S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz und W.-D. Schneider, J. Catal. **198**, 122 (2001).
- [102] K. Judai, S. Abbet, A. S. Wörz, U. Heiz und C. R. Henry, J. Am. Chem. Soc. **126**, 2732 (2004).
- [103] I. Langmuir, Trans. Far. Soc. **17**, 621 (1921).
- [104] S. M. McClure und D. W. Goodman, Chem. Phys. Lett. **469**, 1 (2009).
- [105] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers und J. Segner, J. Chem. Phys. **73**, 5862 (1980).
- [106] K.-H. Allers, H. Pfnür, P. Feulner und D. Menzel, J. Chem. Phys. **100** (5), 3985 (1994).
- [107] Y. Ishikawa, M. S. Liao und C. R. Cabrera, Surf. Sci. **463**, 66 (2000).
- [108] E. Christoffersen, P. Liu, A. Ruban, H. L. Skiver und J. K. Nørskov, J. Catal. **199**, 123 (2001).

- [109] M. T. M. Koper, T. E. Shubina und R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* **106**, 686 (2001).
- [110] M. S. Liao, C. R. Cabrera und Y. Ishikawa, *Surf. Sci.* **445**, 267 (2000).
- [111] Z. Ji und J. Q. Li, *Chem. Phys. Lett.* **424**, 111 (2006).
- [112] T. E. Shubina und M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta* **47**, 3621 (2002).
- [113] P. Liu, A. Logadottir und J. K. Nørskov, *Electrochim. Acta* **48**, 3731 (2003).
- [114] V. R. Stamenkovic, M. Arenz, B. B. Blizanac, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross und N. M. Markovic, *Surf. Sci.* **576**, 145 (2005).
- [115] C. Dupont, D. Loffreda, F. Delbecq und Y. J. Jugnet, *J. Phys. Chem. C* **111**, 8524 (2007).
- [116] C. Dupont, Y. Jugnet und D. Loffreda, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9129 (2006).
- [117] C. Dupont, D. Loffreda, F. Delbecq, F. J. C. S. Aires, E. Ehret und Y. Jugnet, *J. Phys. Chem. C* **112**, 10862–10867 (2008).
- [118] G. Avgouropoulos und T. Ioannides, *Appl. Catal. B: EnV.* **56**, 77 (2005).
- [119] M. M. Schubert, M. J. Kahlich, G. Feldmeyer, M. Huttner, S. Hackenberg, H. A. Gasteiger und R. J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1123 (2001).
- [120] P. A. Redhead, *Vacuum* **12**, 203 (1962).
- [121] G. Ertl, M. Neumann und K. M. Streit, *Surf. Sci.* **64**, 393 (1977).
- [122] G. Rupprechter, T. Dellwig, H. Unterhalt und H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **105**, 3797 (2001).
- [123] D. M. Collins und W. E. Spicer, *Surf. Sci.* **69**, 85 (1977).
- [124] J. L. Gland und E. B. Kollin, *J. Chem. Phys.* **78** (2), 963 (1983).
- [125] W. G. Roeterdink, J. F. M. Aarts, A. W. Kleyn und M. Bonn, *J. Phys. Chem. B* **108**, 14491 (2004).
- [126] A. Schießler, P. Hörtz und R. Schäfer, *Surf. Sci.* **604**, 2098–2105 (2010).

- [127] M. T. Paffett, S. C. Gebhard, R. G. Windham und B. E. Koel, *J. Phys. Chem.* **94**, 6831 (1990).
- [128] C. Xu und B. E. Koel, *Surf. Sci. Lett.* **304**, L505 (1994).
- [129] A. Eichler und J. Hafner, *Phys. Rev. B* **59**, 5960 (1999).
- [130] C. Xirouchaki und R. E. Palmer, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 117 (2004).
- [131] S. Pratontep, S. J. Carroll, C. Xirouchaki, M. Streun und R. E. Palmer, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 045103 (2005).

Benjamin Waldschmidt
Karlstraße 18a
64283 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 12.12.2011

.....

Unterschrift

Benjamin Waldschmidt
Karlstraße 18a
64283 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 12.12.2011

.....

Unterschrift

LEBENS LAUF

BENJAMIN WALDSCHMIDT

PERSÖNLICHE ANGABEN

Geburtsdatum: 26. Februar 1981

Geburtsort: Frankfurt am Main (Höchst)

AUSBILDUNG

- 09/1992 - 07/2001 Heinrich von Gagern Gymnasium in Frankfurt am Main
Leistungskurse: Chemie, Biologie, Abschluss: Abitur (2,1)
- 04/2002 - 09/2004 Chemiestudium an der TU Darmstadt, Abschluss: Vordiplom (2,3)
- 10/2004 - 08/2007 Chemiestudium an der TU Darmstadt, Abschluss: Hauptdiplom (1,4)
- 03/2007 - 08/2007 Diplomarbeit bei Prof. Dr. Rolf Schäfer im Bereich der Physikalischen Chemie an der TU Darmstadt, Thema: *Oberflächen-induzierte Dissoziation von massenselektierten Pb-Clusterkationen an Graphit* (1,0)
- 10/2007 - 12/2011 Promotion bei Prof. Dr. Rolf Schäfer im Bereich der Physikalischen Chemie an der TU Darmstadt, Thema: *Strukturelle und energetische Untersuchungen von reinen und legierten Oberflächen und Clustern* (sehr gut)
-

PREISE & PUBLIKATIONEN

- Preis der Dr.-ANTON-KELLER-STIFTUNG für sehr gute Leistungen in der Diplomchemiker-Hauptprüfung
- Bunsen-Bücherpreis 2008 der „Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V.“ für eine herausragende Diplomarbeit
- ALARICH-WEISS-PREIS 2008 für eine herausragende Diplomarbeit
- B. Waldschmidt, M. Turra, R. Schäfer, *Surface-Induced Dissociation as a Probe for the Energetics and Structure of Lead Clusters*, Z. Phys. Chem. **221**, 1569–1579 (2007).
- M. Turra, B. Waldschmidt, B. Kaiser, R. Schäfer, *An improved time-of-flight method for cluster deposition and ion-scattering experiments*, Rev. Sci. Instrum. **79**, 013905 (2008).
- B. Waldschmidt, S. Barman, C. Rajesh, C. Majumder, G. P. Das, R. Schäfer, *Energetics and Fragmentation of single-doped Tin and Lead Clusters*, Phys. Rev. B **79**, 045422 (2009).
- R. Joshi, B. Waldschmidt, J. Engstler, R. Schäfer, J. J. Schneider, *Generation and agglomeration behaviour of size selected sub-nm iron clusters as catalysts for the growth of carbon nanotubes*, Beilstein J. Nanotechnol. **2**, 734–739 (2011).

Darmstadt, 12. Dezember 2011

